Série VIII. — Tome I. N° 4. Avril 1940.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RÉALISATION DE TRÈS HAUTES PRESSIONS COMPRISES ENTRE 50 000 ET 10 0000 kg/cm²

Par M. James BASSET.

Laboratoire James Basset pour la Recherche scientifique aux ultra-pressions.

Sommaire. — Il a été possible d'atteindre en Laboratoire des pressions comprises entre 50 000 et 75 000 kg/cm² et supérieures aux pressions atteintes avec la Technique de Bridgman, en réalisant des cylindres et des pistons avec des blocs de carbures métalliques de grande dureté; les cylindres étant constitués par un emboîtement de tubes concentriques frettés créant des réactions centripètes s'opposant à l'expansion du cylindre sous l'influence de la pression.

Le domaine des pressions comprises entre 75 000 et 100 000 kg/cm² est atteint en refroidissant tout le système à de très basses températures, ce qui élève la limite de la contrainte élastique de travail des matériaux employés et permet d'atteindre 100 000 kg/cm².

La réalisation de presses de Laboratoire pour l'obtention de très hautes pressions permanentes pose un double problème de matières premières et d'utilisation mécanique de ces matières que nous avons exposée par ailleurs (1) en précisant l'historique des obturateurs étanches employés par les physiciens et en particulier par Bridgman et dérivant de l'obturateur de Bange utilisé en artillerie.

La métallurgie des carbures de grande dureté, comme le carbure de tungstène par exemple, a pu faire des progrès suffisants pour mettre à la disposition du physicien des blocs agglomérés par frittage, d'une bonne homogénéité, et de dimensions assez importantes pour constituer des cylindres et des pistons de dimensions acceptables.

Le carbure de tungstène possède un module d'élasticité de l'ordre de 60 000 (2) et peut, dans certaines conditions de contention, supporter une contrainte de travail à l'écrasement atteignant 750 kg/mm². Malheureusement, les corps de ce genre présentent à un haut degré les inconvénients des corps très durs : ils sont fragiles et ne tolèrent que des déformations très petites avant rupture.

D'une façon générale, les matières à très haute résistance supportent les efforts de compression beaucoup mieux que les effets de traction, les contraintes de rupture dans les deux cas pouvant être dans le rapport de 1 à 2. Ceci se comprend aisément, le travail à la compression produisant un rapprochement moléculaire permettant un mutuel appui des éléments jusqu'à la limite d'écrasement, alors que le travail à la traction tend à écarter les molécules et amplifie les moindres défauts d'homogénéité en développant les fissurations microscopiques pouvant exister dans les sections les plus défectueuses de la pièce.

Lorsqu'on crée de hautes pressions dans un cylindre construit en matière très dure, on constate que le cylindre éclate sous une pression qui correspond à une contrainte moyenne de travail des parois d'autant plus faible, que le cylindre est plus épais et que la matière qui le constitue présente, à égalité de résistance, un plus faible allongement avant rupture.

Si l'on considère un tube indéfini à parois très épaisses, construit en une matière incompressible, dont la limite élastique de travail à la traction est pratiquement presque confondue avec la limite de rupture et qu'on comprime un fluide à l'intérieur de ce tube, on constate que le tube subit une augmentation de diamètre interne et le tube se dilate jusqu'à ce que les efforts de traction créés dans l'épaisseur des parois pour l'allongement produit

(1) *Bulletin de la Société française de Physique*, 19 mai 1939, **434**, p. 92-95.

(2) Le module d'élasticité des aciers à haute résistance est voisin de 20 000.

par cette dilatation équilibrent l'effort de la pression.

Cette augmentation de diamètre pour les couches successives de la paroi est inversement proportionnelle au diamètre de la couche considérée et comme la longueur développée des couches successives est proportionnelle au diamètre, l'allongement relatif des fibres de chaque couche et, par conséquent, la contrainte de travail à la traction (qui est proportionnelle à l'allongement) décroît comme le carré du diamètre. C'est la somme des contraintes de travail à la traction qui se répartissent aussi dans la paroi qui équilibre l'effort de la pression dans le tube.

Ceci ne serait rigoureux que si la matière constituant les parois étant parfaitement incompressible. Pratiquement la loi de décroissance de la contrainte de travail dans l'épaisseur (si la paroi décroît encore plus rapidement que ne l'indique la figure 1) est représentée par la loi théorique C. B.

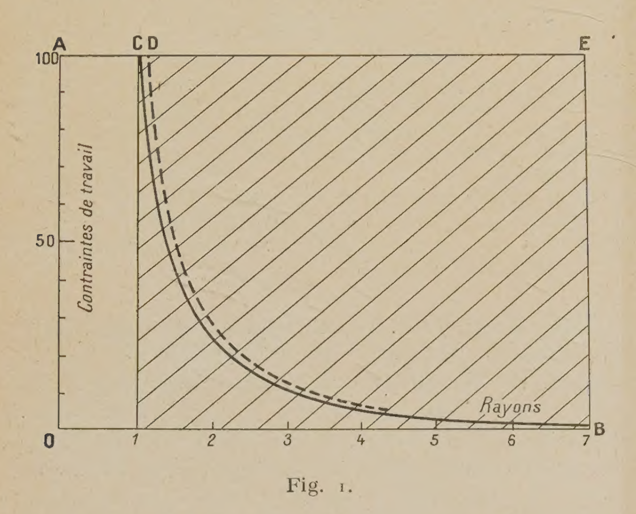


Fig. 1.

La rupture d'un tube épais se produira dès que la couche de la paroi interne atteindra un allongement capable d'y produire des fissurations, et le tube éclatera à la pression produisant cet allongement, quelle que soit l'épaisseur de ses parois.

Pour un tube donné construit en une matière dure ne fluant pas, il n'est donc pas possible de dépasser la pression limite d'éclatement qu'à condition de développer, pendant ou avant la mise en pression, des contraintes de travail négatives ([3]) empêchant sa dilatation et s'opposant aux efforts de la pression.

A cet effet, Bridgman constitue le pot de presse, où doivent être créés de très hautes pressions, par un cylindre conique A (*fig.* 2) obturé par un bouchon B à une extrémité. Ce cylindre est forcé dans un sommier d'acier C, soit par l'action du piston compresseur D poussé par la presse hydraulique E, soit (en inversant le cône du cylindre comme il est indiqué dans la figure) au moyen d'une presse auxiliaire F.

Ce moyen, employé par Bridgman pour atteindre des pressions de l'ordre de 50 000 kg/cm², ne permet pas d'utiliser jusqu'à l'extrême limite les possibilités mécaniques des matériaux employés pour les raisons suivantes :

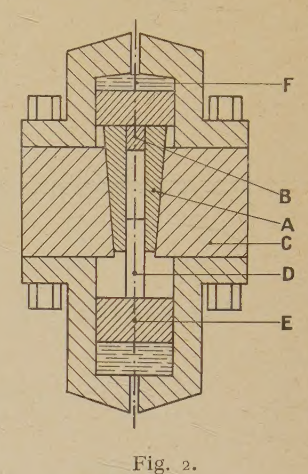


Fig. 2.

En raison de la fragilité du cylindre et de ses très faibles possibilités de déformation. Il exige un excellent ajustage des parties frottantes ;

La compression radiale est irrégulière et dépend du frottement des surfaces coniques ; elle est à la merci d'un grippage.

Pendant toute l'opération, la répartition des contraintes de travail dans le cylindre est très irrégulière car, le cylindre intérieur subissant sous la pression une déformation en tonneau, le développement des réactions radiales de contention est d'autant plus irrégulier que les pressions atteintes sont plus élevées.

Par ailleurs, les contraintes développées dans l'épaisseur du sommier sont soumises aux lois que nous venons de voir pour les tubes épais.

Pour élever le plafond des pressions maxima accessibles au Laboratoire et pouvoir atteindre l'extrême limite de la résistance à l'écrasement des pistons, j'emploie le principe du frettage multiple.

En utilisant des matériaux convenables et en calculant correctement les éléments de construction, on peut développer, dans un tube central de carbure de tungstène, des contraintes de travail négatives atteignant près de 600 kg/mm² et obtenir, dans un tel tube, avec des pistons sélectionnés, des pressions maxima pouvant aller jusqu'à 75 000 kg/cm² représentant l'extrême limite de la résistance à l'écrasement des pistons pour les matériaux les plus durs connus qu'il soit possible d'obtenir en cylindres de dimensions acceptables.

La limite supérieure des pressions qu'il est possible d'atteindre peut être portée à un palier supérieur voisin de 100 000 kg/cm² en utilisant la propriété, que présentent tous les corps métalliques, de voir leur résistance à l'écrasement ou à la traction croître lorsque la température décroît ; à cet effet tout l'ensemble est refroidi à la température de l'air liquide, la presse étant enfermée en atmosphère rigoureusement sèche dans une cage vitrée à doubles parois permettant l'observation et empêchant les condensations.

([3]) Nous appelons contraintes négatives, des contraintes de travail à la compression développées dans la paroi par une pression extérieure dont les efforts s'exercent centripètement.

La figure 3 montre le schéma général d'une presse à ultra-pression de ce genre.

Le refroidissement de la presse à ultra-pression à la température de l'air liquide ne limite pas à cette température l'expérimentation aux très hautes pressions, bien que l'isolation d'électrodes soit un problème difficile, il est possible de localiser, dans le volume d'un petit four électrique chauffé par une spirale de platine, une petite quantité de la substance expérimentée, et de porter cette portion à une température quelconque aussi longtemps qu'on le désire : des dispositifs de calorifugeage doivent être disposés dans l'espace central pour éviter un échauffement des couches internes de la paroi au delà d'une valeur limite fonction de la pression de marche.

Remarque générale. — Les carbures frittés présentant de nombreuses fissurations microscopiques, l'expérimentation en milieu liquide et éventuellement gazeux nécessite des artifices particuliers déjà employés par Bridgman. La substance expérimentée est contenue dans un sac plastique (étain, plomb, aluminium) dont la viscosité est suffisante pour éviter tout fluage à travers les fentes microscopiques des parois et les jeux des pistons ou obturateurs.

Dans tous les cas, l'expérimentation, dans les meilleures conditions, amène très rapidement la destruction des garnitures centrales qui ne permettent qu'un très petit nombre de montées en pression dépassant 50 000 kg/cm².

Nous publierons ultérieurement le résultat des recherches que ces réalisations ont permis.

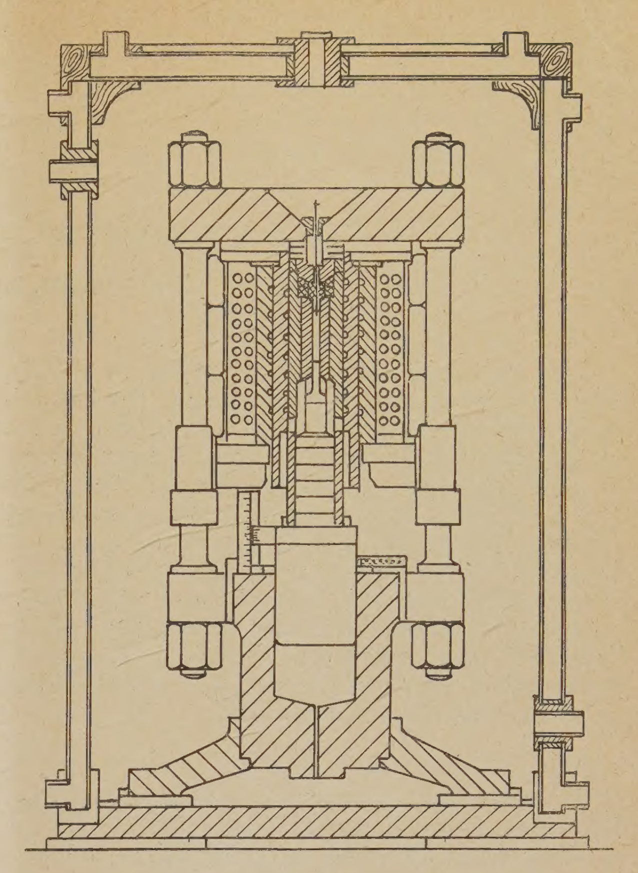


Fig. 3.

Manuscrit reçu en juillet 1939.

VOLCANISME ET CHIMIE NUCLÉAIRE. II

Par M. NOETZLIN.

Dans un premier article, j'ai proposé la théorie d'une réaction nucléaire macroscopique par chaînes de neutrons. En face de cette théorie, il faut maintenant placer ce qu'on peut prévoir des résultats thermiques et mécaniques d'une telle réaction. Ceci fait, il restera à emprunter à la chimie nucléaire d'une part, à la géologie de l'autre, les quelques données expérimentales qu'elles peuvent fournir pour tenter l'application de la théorie à un cas pratique.

Comment peut-on s'imaginer la naissance, dans le sein de la terre, d'un foyer « nucléairement actif » ? Il a été admis que, normalement, la composition des roches satisfaisait à l'inégalité

$$p_0 > (\nu_0 - 1)\beta m_0.$$

Ce devra être le cas, en particulier, pour les minerais d'uranium, minerais parfois très riches en métal, et dont la distribution géographique n'indique aucune corrélation avec celle des volcans. Néanmoins, dans mon hypothèse, si tous les gisements riches en uranium ne sont pas des poches volcaniques, toutes les poches volcaniques doivent être des gisements, soit d'uranium, soit de quelque autre neutrogène ou mélange neutrogène.

Il est par contre d'observation banale que les volcans sont le plus fréquemment assemblés en groupes dans des régions instables de l'écorce terrestre, le long des grands synclinaux en particulier. Or on est en droit de s'attendre dans ces régions à des remaniements constants de la structure des couches géologiques et, finalement, de la composition des roches. Ce seraient des phénomènes géologiques de cet ordre qui, partant d'une roche de composition spécifiquement stable, aboutiraient, à un moment donné, au renversement de l'inégalité qui exprime cette stabilité.

L'allure à laquelle ce phénomène se produira sera donc géologique, mais il pourra se faire que des transformations plus brusques se produisent également, d'autant plus rares qu'elles seront plus rapides. Nous verrons, par contre, qu'elles n'intéresseront qu'un volume total extrêmement restreint. On peut imaginer la composition de la roche changeant d'abord en des points spécialement exposés, puis la contamination s'étendant, formant des taches, et les taches se réunissant en taches de plus en plus grandes.

C'est ici que va intervenir la théorie dimensionnelle des réactions nucléaires par chaînes, de F. Perrin. Cet auteur a montré qu'il existait pour tout mélange nucléairement actif une masse critique, au-dessous de laquelle, à cause de la diffusion des neutrons, une réaction nucléaire macrocopique ne pouvait pas prendre naissance. Au-dessus de cette masse critique, au contraire, toute réaction amorcée s'entretient d'elle-même.

Son analyse du phénomène indique un changement d'allure extrêmement abrupt suivant que la masse dépasse la masse critique ou reste au-dessous d'elle. Cette masse critique est inversement proportionnelle au carré de la densité. Quant à l'influence de la forme, la théorie est quantitative pour la sphère et pour une couche plane indéfinie, mais ne pourrait être que qualitative pour des gisements minéralogiques de forme quelconque.

On voit donc qu'avec un processus de formation aussi graduel que celui auquel la géologie nous permet de nous attendre, aussitôt qu'une masse critique de mélange actif se sera constituée d'un seul tenant, une réaction démarrera. De là je tire une première conclusion : ce ne sera jamais qu'une quantité strictement limitée de matière qui pourra être engagée dans une réaction nucléaire, et, comme celle-ci sera rapidement arrêtée par ses propres effets mécaniques, on ne peut pas imaginer que ce processus donne lieu à une sorte d'incendie nucléaire du globe, objection qui avait souvent été faite aux hypothèses de ce genre.

Il est évidemment illusoire de vouloir calculer les effets thermiques puis mécaniques du débit de chaleur par lequel se manifestera la réaction nucléaire. On ne peut tenter qu'une description qualitative et une très grossière évaluation de leur ordre de grandeur.

Au début, ce débit sera très lent et pourra être évacué par la conduction calorique des roches. Mais celle-ci est très faible et l'on arrivera à une valeur de ce débit où la chaleur évacuée sera négligeable par rapport à la chaleur produite. Alors la masse réagissante s'échauffera rapidement. Cet échauffement pourrait avoir un effet considérable sur la marche de la réaction nucléaire, à cause des propriétés particulières des neutrons « thermiques ».

J'ai déjà indiqué, néanmoins, que je me placerai pour cette étude dans le cas où l'on n'a affaire qu'à

des neutrons rapides vis-à-vis desquels les sections efficaces d'absorption des noyaux peuvent être considérées comme pratiquement indépendantes de la température. Ceci signifie qu'il n'y aura pas d'hydrogène présent dans la poche volcanique. Or les géologues ne sont pas unanimes sur la question de la présence ou de l'absence de l'eau, ou de ses constituants, dans les régions intéressées; il pourra donc y avoir lieu de reprendre l'étude en envisageant, au contraire, une certaine proportion d'hydrogène dans le mélange. On peut remarquer en particulier que, dans le cas où il y aurait de l'eau dans le mélange, un échauffement d'origine quelconque pourrait, en chassant cette eau, produire rapidement le changement de conditions initiales nécessaire au démarrage de la réaction et que l'échauffement du début de la réaction elle-même aurait en tout cas cet effet.

Quoi qu'il en soit, j'admets donc ici que, la poche ne contenant pas d'eau, l'élévation de la température n'influe pas sur la marche de la réaction. Le premier phénomène macroscopique auquel nous assisterons sera alors la fusion du mélange, supposé initialement solide. Cette fusion n'arrêtera pas longtemps la montée de la température. Pour une roche volcanique des profondeurs, la dunite, on a trouvé une chaleur latente de fusion de 130 cal/gr ou, en supposant une densité $\delta = 3$, une chaleur latente de fusion d'environ 400 cal/cm³. Cette chaleur peut être considérée comme valable en première approximation à la profondeur envisagée.

Ensuite ce seront les roches inertes voisines qui commenceront à fondre. Mais la couche fondue établira un véritable barrage thermique autour de la masse réagissante, qui perdra de la chaleur par cette fusion mais qui, si le débit calorique de la réaction est suffisant, continuera à s'échauffer sans que la température à l'extérieur de la poche s'élève sensiblement. On arrivera ensuite à des températures où la matière réagissante se volatilisera et, à partir de ce moment, on peut tenter une très grossière évaluation numérique du débit de chaleur nécessaire en supposant qu'on a affaire à un gaz parfait.

Soient $\bar{\mu}$ la masse atomique moyenne du mélange, δ sa densité. Son atome-gramme occupe alors un volume $\frac{\bar{\mu}}{\delta}$ cm³. Ainsi, pour $\bar{\mu} = 120$ et $\delta = 3$, cela fait 40 cm³. A la température normale, le gaz parfait fictif correspondant occuperait $22,3.10^3$ cm³. Donc la pression à laquelle se trouverait le gaz fictif dans les mêmes conditions serait

$$P_0 = \frac{22,3.10^3}{40} \sim 500 \text{ atm.}$$

Or quelles sont les conditions dans une poche volcanique ? On peut la supposer située à une profondeur quelconque entre 10 et 30 km. Prenons une profondeur de 20 km : la pression y sera d'environ 5.10^3 atm, et la température sera de l'ordre de 600°.

Je calcule alors la température à laquelle il faut porter mon gaz parfait fictif pour le mettre en équilibre de pression avec l'extérieur.

On a

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0},$$

en températures absolues. Donc

$$T = \frac{P}{P_0} T_0 \sim \frac{5000}{500} 300 = 3000^\circ \text{ abs.},$$

c'est-à-dire 2 700° C. C'est bien une température à laquelle la matière peut être considérée comme étant à l'état gazeux. Puisqu'on part d'une température de 600° C, il faudra donc élever la température du mélange de 2 100°. Or la chaleur spécifique des roches est d'environ 0,2 cal/gr, degré, c'est-à-dire : 0,6 cal/cm³, degré. Pour échauffer 1 cm³ de roche de 2100° il faudra donc environ $0,6.2\,100 \sim 1\,200$ cal, à quoi nous avons vu qu'il fallait en ajouter 400 pour la fusion. La volatilisation en absorberait également, à moins que la pression critique ne soit déjà atteinte, mais nous n'avons aucune donnée numérique.

Par contre, pendant que s'accomplit ce processus, une partie de la chaleur de la réaction est perdue à l'extérieur, absorbée dans la fusion des roches inertes voisines. L'importance de cette perte est naturellement fonction de la vitesse à laquelle cette chaleur est débitée et ne peut être calculée, mais la connaissance de l'ordre de grandeur des durées de ces différentes phases permettra de s'en faire une idée. C'est à quoi servira l'application numérique présentée plus loin.

Il faut en tout cas majorer les débits évalués ci-dessus pour arriver au point où l'on aura dans la poche un fluide élastique à peu près en équilibre de pression avec l'extérieur. Je porte donc de 1 600 à 2 000 les cal/cm³ nécessaires pour arriver à cet état que j'appellerai : « éruptif ». Le fluide est alors enveloppé dans une gaine peu épaisse de roches fondues, elle-même plongée dans un milieu rocheux solide avec lequel elle est, à peu de centaines de degrés près, en équilibre thermique.

Or, dans les cas où l'équation cinétique de la réaction a pu être intégrée, j'ai obtenu des fonctions dont la seule qui prête à une application est, nous l'avons vu, une exponentielle. A partir de l'état éruptif le débit de chaleur va donc croître encore de plus en plus vite. C'est dire qu'on aura affaire à une véritable explosion dont les caractères me paraissent pouvoir rendre compte du phénomène décrit sous le nom d'éruption volcanique.

Les géologues insistent sur le fait que le phénomène se présente à la surface de la terre plutôt comme mécanique que thermique. Nous avons vu en effet que l'échauffement sera limité à la masse réagis-

sante et à sa gaine en fusion. Les laves, en particulier, ne sont surchauffées que de quelques centaines de degrés par rapport à la température qui règne à la profondeur d'où elles proviennent. Elles seront donc formées non pas de matière réagissante, mais de roche inerte, fondue et portée par la réaction à une température peu supérieure à 1 000° C.

D'après les descriptions de ce phénomène, il semble qu'il consiste surtout en une masse de gaz poussant devant elle des matières solides ou liquides. C'est bien l'effet que j'obtiens ici puisque j'ai supposé la matière active volatilisée.

Je pense donc que la phase éruptive de la réaction pourrait se décrire ainsi : la température à l'intérieur de la poche dépassant rapidement le point évalué tout à l'heure, la pression y devient très supérieure à la pression extérieure, et des ruptures se produisent dans la masse rocheuse environnante. Dans le cas d'un volcan déjà formé, l'exutoire naturel existe, à peine obstrué. Les gaz s'échappent, poussant devant eux de la roche fondue et tous les obstacles solides rencontrés. Leur détente, durant leur montée, fait qu'ils n'arrivent plus très chauds en surface. Une partie de la matière se sera donc condensée. Par contre, des éléments plus volatils rencontrés au passage, de l'eau en particulier, se volatiliseront, si bien que ce qui n'est en profondeur qu'un flux de chaleur émis à une allure toujours croissante en un point particulier de l'écorce, sera devenu en surface une colonne de gaz et de laves forcée par une violente poussée élastique à travers toutes les fissures présentées par le terrain.

On peut s'attendre à ce que les poches volcaniques les plus proches de la surface se soient trouvées à chances égales amorcées les premières. Que le neutrogène soit ou non radioactif, en effet, si l'on admet que la radioactivité naturelle des roches décroît avec la profondeur, c'est près de la surface qu'il y aura eu le plus de mélanges susceptibles d'instabilité nucléaire et, simultanément, de chances d'amorçage. Les volcans pourraient ainsi avoir débuté presque à fleur de terre et s'être avec le temps enfoncés de plus en plus profondément dans l'écorce, tandis que s'élevaient dans l'atmosphère les cônes volcaniques, seuls visibles.

L'éruption observée en surface ne serait donc que le contre-coup, assez négligeable dans l'ensemble, du phénomène nucléaire qui se déroulerait en profondeur. Retournant à ce dernier, je cherche maintenant l'effet qu'aura produit sur lui-même la phase catastrophique que je viens d'essayer de décrire. C'est, essentiellement, une dilatation. Cette dilatation fait décroître la densité du mélange réagissant. Or j'ai montré que la masse intéressée par la réaction ne peut être, à l'instant initial, que de peu supérieure à la masse critique correspondante. Cette masse totale augmentera-t-elle encore en cours de réaction ? Cela dépendra du rapport entre la vitesse à laquelle s'opère la transformation géologique cause de l'instabilité nucléaire et celle à laquelle évolue la réaction elle-même. Ce rapport sera donc différent dans chaque cas particulier et l'on trouvera plus loin, dans l'application numérique que j'ai faite, une évaluation de cet ordre.

On peut très bien imaginer des cas où, le démarrage étant très lent, la valeur de ε dans l'égalité

$$p_0 = (\nu_0 - 1)\beta m_0 (1 - \varepsilon)$$

aurait le temps de croître jusqu'à ne plus être tout à fait négligeable devant 1. Mais, si je m'en tiens à la théorie simple établie ici, la masse réagissante sera infiniment peu supérieure à la masse critique déterminée dans les conditions initiales. Or j'ai noté que, d'après la théorie de F. Perrin, cette masse critique varie en raison inverse du carré de la densité. Donc, à partir du moment où la poche volcanique commencera à se dilater, c'est-à-dire à entrer en éruption, la valeur de sa masse critique augmentera proportionnellement au carré de cette dilatation.

Elle aura rapidement rejoint, puis dépassé, la masse totale de la matière en réaction. Mais alors la réaction se désamorcera brutalement, le débit de chaleur s'annulera, et la chaleur accumulée commencera à se dissiper par fusion, conduction et rayonnement dans le milieu environnant. C'est ainsi que la réaction se trouvera arrêtée par ses propres effets macroscopiques, même si elle était dans un cas où son mécanisme interne devait l'amener, en milieu illimité, à une consommation complète.

Si l'on suppose qu'on a affaire à une poche volcanique relativement rassemblée, disons grossièrement sphérique, on peut alors imaginer un phénomène périodique. Le refroidissement de la masse active, consécutif au désamorçage de la réaction, la fera contracter, la masse critique redeviendra inférieure à la masse active, et la réaction démarrera de nouveau, aussitôt amorcée. On aurait ainsi des pulsations, dont chacune se manifesterait en surface par une poussée de laves. Un pareil mécanisme rendrait compte de l'allure des volcans jeunes, qui sont décrits en constante activité, avec des périodicités assez nettes.

Au contraire, une réaction paresseuse au démarrage et une masse de mélange actif de forme très déchiquetée réuniraient les conditions propices à la formation de la plus grosse masse réagissante et au comportement le plus capricieux. Une dilatation en un point pourrait alors amener une compression en un point voisin, contenant également du mélange actif, de sorte que la réaction pourrait courir le long d'un filon de minerai comme la combustion le long d'un cordon de poudre.

Il est facile d'imaginer ainsi des mécanismes rendant compte des apparences les plus variées que les éruptions peuvent présenter en surface, depuis le fonctionnement continu et quasi périodique jusqu'à l'explosion isolée et catastrophique. Ces

spéculations ne pouvant pas dépasser le stade qualitatif, point n'est besoin d'entrer dans le détail.

Je tiens donc pour acquis que l'apparition d'un débit de chaleur d'importance adéquate et strictement localisé au sein de l'écorce terrestre engendrerait des phénomènes susceptibles de rendre compte qualitativement de l'activité volcanique dans toute sa diversité et je vais chercher des données quantitatives pour vérifier mon hypothèse quant à l'origine nucléaire de ce débit d'énergie.

Il me faut d'abord une expression de la chaleur débitée par centimètre cube en fonction de la consommation en noyaux neutrogènes, c'est-à-dire en fonction de la variable x. Je commence pour cela par déterminer quelle quantité d'énergie totale dégage la rupture par choc neutronique d'un noyau M. Cette rupture, c'est une réaction I, dont j'appellerai e_1 le bilan énergétique, supposé fortement positif.

Cette énergie se répartit entre les nouveaux noyaux, débris du noyau primitif, et les ν_0 neutrons émis, neutron primitif compris. Celle des nouveaux noyaux se transformera, directement ou indirectement, en chaleur. Nous avons admis que les neutrons, d'autre part, perdaient la moitié de leur énergie avant d'être absorbés dans de nouvelles réactions. Pour les besoins d'une théorie qui ne cherche que des ordres de grandeur, j'admets donc que e_1 passe totalement en énergie calorique dans la masse réagissante. Les ν_0 neutrons, ensuite, seront tous absorbés, soit dans des réactions I, soit dans des réactions II. Ceux qui déclenchent des réactions I n'ont pas à intervenir dans ce calcul, puisqu'ils provoquent la disparition d'un nouveau noyau M.

Ceux, au contraire, qui sont absorbés dans des réactions II donnent lieu à l'émission d'une nouvelle quantité d'énergie que j'appellerai e_2. Celle-ci est à peu près la même pour tous les noyaux et suffisamment bien connue. Qu'elle soit émise sous forme d'un photon ou autrement, elle se retrouvera intégralement en chaleur dans la masse réagissante.

Le rapport des probabilités qu'a un neutron d'être absorbé dans une réaction I ou II, est égal au rapport $\frac{p}{\beta m}$ que j'assimile, en ordre de grandeur, au rapport

$$\frac{p_0}{\beta m_0} = (\nu_0 - 1)(1 - \varepsilon) \sim \nu_0 - 1.$$

Donc, sur n neutrons, il y en aura

$$\frac{p}{p+m}\, n \sim \left(1 - \frac{1}{\nu_0}\right) n,$$

qui seront absorbés dans une réaction II, et finalement la consommation d'un noyau M aura donné lieu à l'émission d'une quantité totale d'énergie

$$e = e_1 + \left(1 - \frac{1}{\nu_0}\right) \nu_0 e_2 = e_1 + (\nu_0 - 1) e_2.$$

La consommation intégrale des m_0 noyaux M contenus initialement dans 1 cm³ du mélange réagissant donnerait donc une quantité d'énergie $m_0 e$, que je mesurerai approximativement en petites calories en multipliant la valeur de e en électrons-volts par un facteur 10^{-19} ce qui fait

$$q_0 = 10^{-19} m_0 [e_1 + (\nu_0 - 1) e_2]$$

et une consommation relative en noyaux neutrogènes x donnera pour le mélange actif considéré

$$q = q_0 x.$$

puisque $x = \frac{m}{m_0}$.

Il faut ensuite choisir un ordre de grandeur de la masse réagissante. Celle-ci sera prise égale, tout au moins en valeur initiale, à la masse critique pour le mélange et les conditions initiales envisagées. Les expressions de la théorie de F. Perrin ne sont pas utilisables ici, vu les formes absolument quelconques qu'on est obligé de prévoir pour les poches volcaniques. Je tirerai néanmoins de cette théorie un ordre de grandeur en majorant d'une puissance de 10 la masse critique tirée des formules de l'auteur pour une sphère de matière riche en uranium.

J'adopterai donc, pour la masse réagissante une valeur d'environ 300 t, ce qui, pour une densité $\delta = 3$ donnerait un volume

$$V_0 \sim 100 \text{ m}^3.$$

On voit que, si le côté de ce cube est grand par rapport aux 10 cm du libre parcours des neutrons, il s'agit par contre d'un domaine quasi ponctuel pour les géologues.

En multipliant par V_0 la quantité de chaleur débitée par centimètre cube jusqu'au temps t, que j'ai appelée q, on obtiendra ensuite la quantité totale de chaleur débitée durant le même laps de temps dans la poche volcanique, soit

$$Q = V_0 q.$$

Le travail exécuté par l'éruption, tel qu'on a tenté de l'évaluer en jaugeant la masse totale des matériaux transportés, devra évidemment être très inférieur à la valeur de Q qui aura été atteinte par la réaction nucléaire au moment où elle se désamorcera par dilatation. J'appellerai cette dernière quantité de chaleur Q^*.

J'ai fixé plus haut à $q = 2\,000$ cal/cm³ la chaleur totale débitée par centimètre cube, pour laquelle on peut penser que le mélange réagissant, parvenu à l'état de fluide élastique, est grossièrement en équilibre de pression avec son entourage. N'ayant aucun moyen d'estimer dans quelle proportion la masse réagissante aura, à l'instant initial, dépassé la valeur de la masse critique qui lui correspond, je ne peux pas me servir de la loi de F. Perrin pour déterminer l'importance de la dilatation capable de produire le désamorçage. J'admets donc que celui-ci

aura lieu quand la pression interne aura encore une fois doublé depuis le moment déterminé ci-dessus. On aurait alors, pour la chaleur par centimètre cube débitée jusqu'au désamorçage,

$$q^* = 4000 \text{ cal/cm}^3,$$

en supposant que, dans cette phase de la réaction, l'échauffement puisse être considéré comme adiabatique.

De là je tire

$$Q^* = V_0 q^* = 4.10^{12} \text{ cal.}$$

Supposons qu'on soit à 20 km de profondeur : l'énergie totale dégagée par la réaction permettrait de soulever jusqu'à la surface 5.10^4 t de matière. Mais il va de soi qu'une telle estimation n'a guère de valeur, car l'importance du travail fourni par l'éruption en surface ne saurait être qu'une fraction, peut être assez minime, de l'énergie totale mise en jeu.

D'autre part, cette chaleur Q^* ne correspondrait qu'à ce que j'ai appelé une pulsation de la masse active. Par conséquent, dans un cas comme je vais en présenter un plus loin, où la quasi-totalité de la chaleur est débitée dans des conditions qui peuvent être considérées adiabatiques, une éruption pourrait comporter dans son ensemble un grand nombre de pulsations.

On ne peut obtenir une vérification quantitative de la théorie par l'évaluation de Q^*. C'est donc sur les valeurs de q et de x en fonction de t que va porter le recoupement un peu plus précis qu'il me reste à présenter.

Il s'agit de donner des valeurs numériques, d'une part à tous les paramètres qui apparaissent dans les expressions de $t = f(x)$ obtenues dans la première partie de cette étude et, de l'autre, à q_0, pour en tirer la valeur de x pour laquelle la réaction se désamorce par dilatation de la masse réagissante, soit

$$x^* = \frac{q^*}{q_0}.$$

Nous verrons alors à quel moment se place, dans l'évolution de la réaction, cette valeur x^* et les conclusions qu'on peut tirer de là du point de vue macroscopique. Il s'agit en effet de savoir si, pour des valeurs de x de l'ordre de x^*, le dégagement de chaleur peut ou non être considéré comme adiabatique.

Soit

$$t = K \log(\xi x)$$

l'expression de $t = f(x)$; alors pour $x = x^*$ on aura

$$t^* = K \log(\xi x^*),$$

et pour $x = 0{,}1 . x^*$ on aura

$$t_{0,1} = K \log\left(\xi \frac{x^*}{10}\right),$$

d'où

$$\Delta t = t^* - t_{0,1} = K.$$

C'est donc la valeur de K qui définira l'allure du phénomène.

Valeurs numériques des paramètres :

$\boxed{\nu_0}$ l'expérience de rupture du noyau d'uranium permet de prendre pour ν_0 une valeur proche de 3.

$\boxed{S_{ma}}$ le même cas expérimental fournit pour S_{ma} la valeur : 10^{-25} cm² (*Phys. Rev.*, **55**, série **5**, p. 511, Anderson, 1er mars 1939).

$\boxed{\beta}$ β devant être inférieur à 1 et ne pouvant évidemment pas être très petit, je pose

$$\beta = \frac{1}{2}.$$

$\boxed{S_{pa}}$ la valeur résultant pour S_{pa} du choix de β est

$$2.10^{-25} \text{ cm}^2,$$

$\boxed{\bar{v}}$ pour les neutrons rapides, je pose

$$w_1 = 10^6 \text{ eV}, \qquad w_2 = 100 \text{ eV},$$

d'où

$$\bar{v} \sim 10^9 \text{ cm/sec.}$$

$\boxed{k}$ la valeur de k résultant du choix de S_{pa} et de $\bar{v}$ est

$$2.10^{-16}.$$

$\boxed{\pi_0}$ le cas limite

$$\pi_0 = (\nu_0 - 1)(1 - \beta)(1 - \varepsilon)$$

ne présentant pas d'intérêt particulier, je pose

$$\pi_0 = \frac{1}{2}.$$

$\boxed{\bar{\mu}}$ les noyaux neutrogènes connus sont les plus lourds de tous et les noyaux neutrophages ont des poids atomiques de valeur moyenne. Le mélange réagissant aura donc un poids atomique moyen beaucoup plus élevé que celui des roches, principalement composées d'éléments tout à fait légers.

Je vais donc supposer que le neutrogène se présente sous la forme d'un oxyde analogue à l'urane, ce qui introduira deux noyaux d'oxygène, considérés inertes, pour un noyau neutrogène. D'autre part, on a $p_0 \sim m_0$. On arrive ainsi à un poids atomique moyen d'environ 120.

$\boxed{\delta}$ je choisis également une densité un peu plus forte que celle des roches ordinaires et je pose

$$\delta = 3.$$

$\boxed{m_0}$ pour tenir compte de ce que les sels neutrogènes exoénergétiques connus sont les noyaux les plus lourds, je pose le poids atomique

$$\mu_M = 235.$$

D'où

$$m_0 \sim 4.10^{20}.$$

$\boxed{p_0}$ je tire des valeurs données à m_0, ν_0 et β

$$p_0 \sim 4.10^{20}.$$

$\boxed{n_0}$ cette grandeur est, avec ε, la seule dont la valeur soit sujette à un certain arbitraire. Dans un mélange entièrement dépourvu de radioactivité naturelle, ce qui supposerait des neutrogènes non radioactifs, ou au moins dans un mélange entièrement dépourvu d'éléments réagissants comme le béryllium, il suffirait en principe d'un seul neutron venu du dehors pour déclencher la réaction. Cela rendrait n_0 infiniment petit en milieu illimité et lui donnerait une valeur très petite mais finie en milieu limité. Ainsi pour 100 m³ on aurait $n_0 = 10^{-8}$. Mais les seuls neutrogènes exoénergétiques connus sont radioactifs et il n'y a aucune raison de supposer pour le mélange actif une teneur en béryllium différente de la moyenne, la réaction en jeu étant incapable de la modifier sensiblement. Il faut donc en tenir compte.

Je commence par calculer le débit en neutrons, par centimètre cube et par seconde, qui va en résulter. Soit ω ce débit. On a

$$\omega = \frac{\bar{\mu}\delta}{\mu_U} \alpha b \rho_\alpha,$$

où $\frac{\bar{\mu}\delta}{\mu_U}$ est la masse d'uranium dans 1 cm³, μ_U étant le poids atomique de l'uranium;

α est le débit en neutrons de 1 g d'uranium en équilibre avec ses descendants;

b l'ordre de grandeur de la concentration moyenne en béryllium dans les roches que notre analyse a pu atteindre;

ρ_α le rendement absolu en neutrons du bombardement du béryllium par les rayons α du radon. En adoptant pour ces diverses grandeurs les valeurs fournies par l'expérience, on trouve

$$\omega \sim 2.10^{-4}.$$

Or je prends le phénomène au moment où les conditions sont telles qu'il se crée autant de neutrons qu'il en disparaît. C'est ce qu'exprimerait, dans la théorie développée ci-dessus, l'égalité

$$p_0 = (\nu_0 - 1)\beta m_0.$$

En réalité cet état de choses se produira déjà quand p_0 sera encore légèrement supérieur à $(\nu_0 - 1)\beta m_0$, mais l'ordre de grandeur sera évidemment respecté. A partir de ce moment, un neutron, au sein de la masse active, pourra être considéré comme permanent, puisque son absorption sera contrebalancée en moyenne par l'apparition d'un nouveau neutron. Du fait de la réaction du béryllium, avant même la naissance d'aucune chaîne de réactions, on aura donc déjà

$$\frac{dn}{dt} = \omega$$

ou, avec une notation évidente,

$$(n_0)_t = (n_0)_0 + \omega t.$$

Par exemple, en 5 000 sec, c'est-à-dire en 1 h 1/2 environ, n_0 serait passé de 0 à 1. Or la lenteur relative des phénomènes géologiques, pour laquelle on n'a aucun moyen d'estimation, est en tout cas telle que la durée de formation du mélange actif est certainement d'un tout ordre de grandeur que 5 000 sec.

C'est pourquoi j'ai fait allusion, dans la première partie de cette étude, à l'impossibilité d'utiliser la présente théorie pour rendre compte des débuts de la réaction. Par contre les débits en neutrons au moment où la réaction sera susceptible d'effets macroscopiques seront tels que la réaction du béryllium sera entièrement négligeable.

On peut se représenter les choses de la manière suivante : la durée de vie d'un neutron dans la matière normale est extrêmement courte. Quand une portion de matière se transforme en tendant vers l'instabilité nucléaire, la durée de vie moyenne des neutrons augmente graduellement jusqu'à devenir infinie pour une certaine composition du mélange que nous caractérisons par l'équation

$$\frac{dn}{dt} = 0.$$

Pendant tout le temps où l'on peut considérer cette égalité comme réalisée, le mélange, primitivement stable, passe à l'instabilité, pour laquelle les chaînes neutroniques vont alors s'amorcer.

Je vais donc négliger, en première approximation, tous les neutrons à vie de plus en plus longue formés avant que

$$\frac{dn}{dt} = 0$$

et choisir pour n_0 une valeur correspondant à l'accumulation de neutrons du béryllium pendant une durée raisonnable pour ce passage de l'équilibre nucléaire du mélange de la stabilité à l'instabilité, quelle que soit d'ailleurs la valeur exacte du rapport $\frac{p_0}{m_0}$ qui marque ce passage.

Supposons qu'il ait fallu, pour cette phase ultime, une durée de l'ordre de un mois, soit : $2{,}5.10^6$ sec.

Pendant ce temps, le béryllium a fourni 500 neutrons par centimètre cube. Je prends donc

$$n_0 = 500.$$

Au contraire, un changement brusque pourrait avoir duré 100 fois moins de temps et nous aurions alors

$$n_0 = 5.$$

J'appliquerai successivement ces deux valeurs de n_0.

Il faut remarquer d'ailleurs que, dans l'expression de $t = f(x)$, n_0 n'apparaît que dans le logarithme, et non dans son coefficient, qui seul détermine l'échelle des temps. La valeur de n_0 n'a donc finalement pas d'autre influence que de fixer une limite basse pour ε, ce qui traduit bien ce fait que je ne considère le comportement de la réaction que dans une certaine région critique, sans m'occuper de son origine.

$\boxed{\varepsilon}$ pour choisir des ε correspondant à ces n_0, je rappelle que je me suis placé dans le cas

$$\varepsilon \gg \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}.$$

Dans l'hypothèse de longue durée,

$$\sqrt{\frac{n_0}{m_0}} \sim 10^{-9},$$

il faudrait donc prendre

$$\varepsilon \geqq 10^{-7};$$

dans l'hypothèse de courte durée, on a

$$\sqrt{\frac{n_0}{m_0}} \sim 10^{-10},$$

qui satisfait *a fortiori* à l'inégalité ci-dessus.

A-t-on le droit de choisir pour ε une valeur aussi élevée ? L'argument qu'on peut présenter dans ce sens n'est, lui aussi, que qualitatif : il repose sur l'exiguïté du volume total de la réaction. Alors que je me suis heurté, tout à l'heure, à une source de neutrons négligée dans l'établissement de la théorie, ici je dois prévoir une déperdition de neutrons, par diffusion hors des limites de la masse active. Une autre déperdition pourrait entrer également en ligne de compte s'il y avait des neutrons dont l'énergie cinétique s'abaisse trop, avant qu'ils réagissent, ce qui les condamnerait à être captés par résonance nucléaire. On pourrait chercher à tenir compte de la première de ces déperditions en transformant la constante ν_0 en une fonction des dimensions de la masse active. On peut aussi dire que ε sera d'un ordre de grandeur très supérieur à celui qu'il pourrait avoir en milieu illimité.

Adoptant cette dernière solution, je prends donc pour ε une valeur relativement très élevée, en adoptant la limite inférieure de l'inégalité ci-dessus, et je pose

$$\varepsilon = 10^{-7}.$$

$\boxed{q_0}$ les expériences sur l'uranium permettent de poser

$$e_1 \sim 200.10^6 \text{ eV},$$

pour e_2 on prend habituellement

$$e_2 = 7.10^6 \text{ eV},$$

on voit que le terme en e_2 peut être ici négligé en première analyse à côté de celui en e_1, d'où

$$q_0 \sim 2.10^{10} \text{ cal/cm}^3.$$

$\boxed{x^*}$ de la connaissance de q_0 et de q^* je tire enfin

$$x^* = \frac{1}{2}10^{-7}$$

valeur pour laquelle on remarquera que les approximations pratiquées dans l'intégration de l'équation cinétique sont justifiées.

$\boxed{\chi \text{ et } \eta}$ je vais vérifier par le calcul de χ et de η que, pour le mélange défini plus haut, seuls les neutrons rapides entrent en jeu. On a

$$\chi = \frac{120}{2} 2{,}3 \log_{10}\frac{10^6}{100} \sim 500.$$

D'autre part, pour calculer η, j'adopterai des sections efficaces de diffusion d'autant plus petites que les noyaux sont plus lourds et poserai

$$s_{md} = 10^{-24}, \qquad s_{pd} = 2.10^{-24}, \qquad s_{ld} = 4.10^{-24}.$$

En adoptant alors pour les nombres de noyaux par centimètre cube les valeurs initiales, on a

$$\eta = \frac{4.10^{-20}.10^{-24} + 4.10^{-20}.2.10^{-24} + 8.10^{-20}.4.10^{-24}}{4.10^{-20}.10^{-25} + 4.10^{-20}.2.10^{-25}} \sim 37.$$

On a donc bien

$$\eta < \chi,$$

pour ce mélange qui a été expressément supposé déshydraté.

$\boxed{K}$ je vais maintenant pouvoir appliquer au « cas explosif » du tableau résumant la première partie de cette étude les données numériques auxquelles je viens d'aboutir. On a

$$t \sim \frac{2{,}3}{(\nu_0 - 1)\varepsilon\beta k m_0}\left[\log_{10}(\nu_0 - 1)\frac{m_0}{n_0}\varepsilon + \log_{10} x\right]$$

qui devient ici

$$t \sim 300(11{,}3 + \log_{10} x).$$

L'échelle des temps sera donc

$$K = 300 \text{ sec} = 5 \text{ min}.$$

La chaleur dégagée quand on passe de $0{,}1.x^*$ à x^* est égale aux 9/10e de q^*, soit : 3 800 cal/cm³.

Or ce dégagement s'est produit en 5 min. Il semble donc bien que le processus puisse être considéré comme adiabatique : en 5 min environ, une masse de 300 t de matière a été portée de la température ambiante, soit 600°, à quelque 3 000°. C'est une puissante explosion.

CONCLUSION.

Deux des estimations de valeurs numériques que je viens de présenter sont évidemment très arbitraires. Pour tous les autres éléments, par contre, elles sont fournies, soit par la géologie, soit par la chimie nucléaire, et paraissent être certaines, tout au moins quant à leur ordre de grandeur, Grâce à elles, j'ai pu présenter une application numérique complète de la théorie explicative que je suggère pour les éruptions volcaniques. Cette théorie est pour l'instant restreinte aux neutrons rapides, et ses éléments quantitatifs ne sont valables que pour les réactions en milieu illimité. Il restera à faire le même travail pour le cas où la présence d'hydrogène ferait entrer en jeu les neutrons thermiques, et enfin à établir une théorie de l'amorçage de ces réactions.

Je crois d'autre part avoir montré qu'un tel phénomène pourrait fournir l'explication des éruptions volcaniques dans toute leur diversité, au moins pour la terre dans son état actuel. *Qu'il y ait eu, à des époques antérieures, de vastes épanchements de matière en fusion, phénomènes d'une tout autre envergure que te volcanisme contemporain, c'est une question que je ne suis pas en mesure de discuter, et je restreins mon hypothèse à tous les cas d'éruption analogues à ceux que nous observons aujourd'hui.*

Il y a, par contre, de bonnes raisons pour chercher, de préférence dans l'écorce solide d'un astre parvenu au stade d'évolution de la terre, le lieu de manifestations nucléaires du type de celles que je suppose, et en particulier de ruptures de noyaux atomiques très lourds. La matière stellaire, en effet, paraît être de la matière à différents stades de ce qu'on pourrait appeler sa jeunesse : on s'accorde aujourd'hui à voir la source de l'énergie rayonnée par les étoiles dans l'édification, violemment exoénergétique, des noyaux atomiques à partir d'éléments plus simples. C'est là justement le processus inverse de celui qui nous occupe.

Les planètes du système solaire, par contre, sont très éloignées des températures caractéristiques de la chimie nucléaire des astres et paraissent composées en conséquence de matière nucléairement stable. La seule exception connue à cette règle était, il y a encore un an, la radioactivité naturelle des édifices nucléaires les plus lourds. Il est maintenant prouvé expérimentalement que certains des noyaux les moins instables de ce groupe sont susceptibles de se disloquer d'une autre manière, en libérant beaucoup plus d'énergie, donc en ramenant leur matière à une plus grande stabilité, s'ils reçoivent la stimulation d'un bombardement de neutrons. D'autres processus de ce genre peuvent rester à découvrir.

Or il est à remarquer que ces éléments lourds, à noyaux extrêmement compliqués, sont naturellement très rares et qu'on a de bonnes raisons de penser qu'ils se trouvent concentrés, dans la terre, très près de sa surface. La teneur en matières radioactives des roches étudiées par les géologues ne pourrait pas, en effet, se maintenir à plus de quelques dizaines de kilomètres de profondeur, peut-être même moins, sans que le globe s'échauffe d'une manière mesurable, ce qui n'est pas le cas. On est donc amené à admettre que la concentration de ces éléments décroît rapidement avec la profondeur.

Or si l'on se représente la terre comme une goutte de métal initialement en fusion, l'écorce terrestre est la pellicule de scories qui se développe à la surface de la goutte par refroidissement et c'est dans cette scorie que viennent se rassembler les impuretés du métal, en bien plus grande concentration que dans la masse relativement homogène qu'elle protège contre le refroidissement. C'est donc bien dans l'écorce, et dans l'écorce la plus superficielle, qu'on peut s'attendre à trouver les éléments rares, simples impuretés de ce morceau de fer qu'est notre planète.

Mais si c'est bien dans l'écorce que se manifestera le maximum d'hétérogénéité, c'est là aussi que la matière sera soumise aux changements d'état physiques et chimiques les plus nombreux et les plus variés. On y trouve ainsi rassemblées les meilleures conditions pour l'apparition fortuite de petites quantités de mélange contrevenant à la règle de la stabilité nucléaire. Dans cette écorce même, le travail incessant auquel sont soumises les roches se manifeste au plus haut degré dans des régions bien délimitées, bassins d'effondrement, géosynclinaux. Et c'est là aussi qu'on trouve, alignés en rangées, presque tous les volcans. Nous les rencontrons donc justement dans la nature aux points où nous avions le plus de chance d'observer ce phénomène rare : des édifices nucléaires ayant dépassé l'optimum de stabilité et y retombant, en libérant l'excès d'énergie qu'ils avaient emmagasiné au moment de leur formation, dans le soleil. Géographiquement, les volcans apparaissent donc bien où l'on pouvait les attendre, en partant d'une explication nucléaire de leur activité.

D'autre part, il est d'observation générale que les régions volcaniques sont riches en minerais variés. Ceci de nouveau s'accorde bien avec ce qu'on sait du phénomène de la rupture des noyaux lourds. Contrairement à la radioactivité naturelle, en effet, la rupture par bombardement neutronique donne naissance à des éléments très éloignés de l'élément parent dans le tableau de Mendeleef, éléments de poids moyen, relativement rares eux aussi sur terre. Dans une région de grande activité volcanique, il peut s'être

ainsi formé, dans le cours des époques géologiques, des quantités appréciables de ces éléments, véritables cendres nucléaires que les agents géologiques, les eaux en particulier, auront pu transporter ensuite et disperser dans le voisinage. Il y a donc, là encore, une constatation en bon accord avec mon hypothèse.

En résumé, celle-ci se présente appuyée par l'accord entre les ordres de grandeur des débits de chaleur nécessités par les éruptions et de ceux que peuvent fournir les réactions nucléaires, et renforcée par différentes considérations d'ordre géographique ou chimique.

Par contre, elle est incompatible avec toute théorie géologique d'après laquelle les volcans ne seraient pas alimentés par des poches individuelles, mais seraient les évents, dispersés au hasard des failles du terrain, d'une région de l'écorce normalement remplie d'un magma siège d'importants dégagements d'énergie. Il n'est pas question ici de prendre position dans la discussion des géologues sur l'existence ou la non-existence d'une telle région « magmacratique » dans l'écorce terrestre. Mon hypothèse ne vise en première ligne que les phénomènes essentiellement superficiels qui se traduisent pour nous par les éruptions volcaniques, et implique donc seulement que les poches desdits volcans sont de dimensions très restreintes et, par conséquent, rigoureusement individualisées. Pour les phénomènes plus profonds, une explication du même genre pourrait peut-être être envisagée, à partir de processus neutroniques tout différents de la rupture d'un noyau très lourd, ou au contraire une explication radicalement différente. C'est là une autre question.

Je tiens à exprimer à M. Jean Perrin mes remerciements pour la bienveillance qu'il m'accorde dans mon travail et à M. Francis Perrin toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a pris à cette étude dans toutes les phases de son élaboration.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1939.

FRANGES AU VOISINAGE DE LA DISCONTINUITÉ K DES RAYONS X (*)

Par Constantin KURYLENKO.
Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

Sommaire. — Le premier chapitre rappelle les traits essentiels des théories de MM. Brillouin et Kronig. En outre il contient l'exposé d'une méthode nouvelle qui permet de suivre les variations du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie.

Le deuxième chapitre, relatif aux franges voisines de la discontinuité K, indique les résultats suivants :

1° Sous l'influence du laminage, les intensités des franges éprouvent des changements;

2° Aux basses températures (— 180° C) il existe un léger déplacement de la discontinuité K vers *les grandes* longueurs d'onde pour le cuivre et le fer;

3° Les franges du *fer*-γ apparaissent à 960-970° C et les positions énergétiques « des minima isolés » du fer-γ concordent bien avec celles du cuivre à 20° C;

4° L'hypothèse de l'existence de deux états : $Cu^{II}\,Fe^{II}\,S_2$ et $Cu^{I}\,Fe^{III}\,S_2$ dans $Cu\,Fe\,S_2$ (chalcopyrite) prévus par Pauling est confirmée partiellement;

5° Le spectre d'absorption K de la magnétite accuse un palier qui peut être attribué à l'existence de deux sortes d'atomes de fer dans Fe_3O_4;

6° Sous l'action prolongée des rayons X, le cristal $K_4\,Fe\,(CN)_6$ se décompose : changement de couleur, palier dans la bande K;

7° La bande principale K du fer électrolytique, sous l'action du champ magnétique de 10 000 gauss (la direction des rayons X est normale au champ) accuse un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de l'ordre de 3 V par rapport à la bande principale K du fer.

L'article se termine par des considérations sur la largeur des franges et sur le pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les ondes électroniques qui permettent d'expliquer le déplacement « anormal » de la discontinuité K de $Fe\,F_2$.

CHAPITRE PREMIER.

1. Introduction. — Une des propriétés les plus remarquables des rayons X est la grande facilité avec laquelle ils traversent les substances réputées opaques à la lumière ordinaire.

Un faisceau parallèle de rayons X, en traversant la matière, subira un affaiblissement accompagné d'un effet photoélectrique dans lequel les électrons seront expulsés de l'intérieur des atomes.

On peut définir pour les rayons X un coefficient exponentiel d'absorption μ par la relation

$$I_x = I_0\, e^{-\mu x},$$

reliant l'intensité I_x après la traversée d'une épaisseur x de la matière absorbante, à l'intensité initiale I_0 du rayonnement supposé monochromatique. Le coefficient μ est l'absorption par unité de longueur. L'absorption par unité de masse sera $\frac{\mu}{\rho}$, où ρ est la densité de la matière absorbante.

Au lieu du coefficient $\frac{\mu}{\rho}$ Jönsson (¹) a introduit un autre coefficient

$$\mu_e = \frac{\mu}{\rho}\,\frac{A}{L.N},$$

où A est le poids atomique de l'élément absorbant, N son nombre atomique, L le nombre d'Avogadro-Loschmidt, de sorte que μ_e caractérise l'absorption rapportée à un électron de l'atome considéré. Le coefficient μ_e, fonction de la nature de l'élément, dépend de plus de la fréquence ν du rayonnement; ainsi $(\mu_e) = f(N, \nu)$ donne l'expression du coefficient μ_e dans la branche K de la courbe d'absorption. Pour certaines valeurs de la fréquence $\nu_K, \nu_L, \ldots$, le coefficient d'absorption se relève brusquement et reprend ensuite une marche décroissante. Ces brusques discontinuités définissent les fréquences critiques

$$\nu_K = \frac{c}{\lambda_K}, \qquad \nu_L = \frac{c}{\lambda_L}, \qquad \ldots$$

de l'élément considéré.

En dehors de cet aspect général, le perfectionnement des méthodes spectroscopiques a montré qu'il y avait des fluctuations dans le coefficient d'absorption du côté des grandes fréquences (courtes longueurs d'onde) des discontinuités K, L, ...

Ces fluctuations (bandes ou raies sur le diagramme) sont désignées sous le nom de *structure fine.* Il nous semble que la dénomination due à M. Maurice de Broglie (²), *franges au voisinage des discontinuités K, L, ...*, est plus exacte.

L'existence des franges voisines des discontinuités fut signalée pour la première fois par Stenström (³) (1919).

Kossel (⁴) élabora une théorie pour expliquer ce phénomène, mais elle reste impuissante dans bien des cas.

Le véritable progrès date seulement de 1930-1932,

(*) Kurylenko, *Thèse*, Paris, 1939, Jouve et Cie, Éditeurs.
(¹) Jönsson, *Thèse*, Upsala, 1928.
(²) Maurice de Broglie, *Les rayons X*, Paris, 1922, p. 66.
(³) Stenström, *Thèse*, Lund, 1919.
(⁴) W. Kossel, *Zeit. für Physik*, 1920, **1**, p. 119.

où parurent la théorie de M. Léon Brillouin (5) et celle de M. Kronig (6). Ces théories démontrent nettement l'influence de la maille cristalline sur l'aspect des franges voisines des discontinuités des rayons X.

Les collaborateurs de M. Kronig : Coster (7), Veldkamp (8) et Smoluchowsky (9) ont apporté des preuves éclatantes de ces théories.

Nous avons essayé d'élargir le domaine d'observation de ce phénomène par application systématique des données cristallographiques aux prévisions théoriques, afin de dégager quelques conclusions pratiques qui précisent le sens dans lequel il faudra orienter les recherches éventuelles sur ce phénomène.

Nous allons donner au paragraphe suivant un aperçu des théories de Léon Brillouin et de R. de L. Kronig.

2. **Théorie de Léon Brillouin** (10). — Les électrons expulsés par le quantum des rayons X ne sont pas émis dans le vide, mais cheminent à l'intérieur du cristal où ils se propagent sous forme d'électrons *soi-disant libres*.

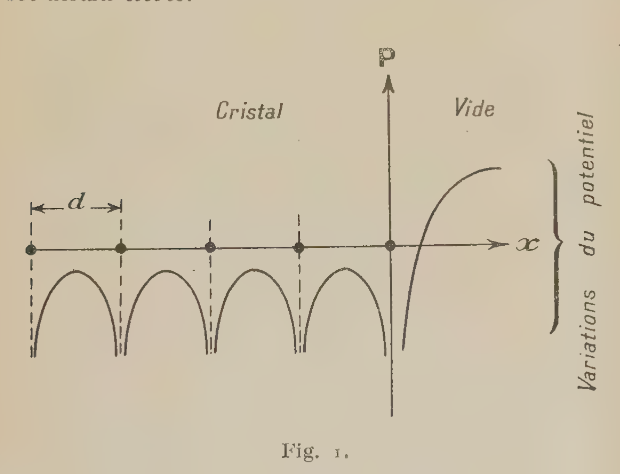


Fig. 1.

Ces électrons, en mouvement dans le cristal, seront soumis à des forces dérivant d'un potentiel variant périodiquement à l'intérieur du cristal; par exemple, pour une file de particules identiques distantes de d, le potentiel aurait l'aspect figuré.

M. Léon Brillouin a étudié le mouvement de tels électrons : il part en première approximation du mouvement d'un électron libre en mouvement dans le cristal dont l'énergie cinétique a la forme

$$E = \frac{p^2}{2m} \qquad (\text{où } p = mv) \tag{2}$$

et considère comme une perturbation l'effet des « irrégularités » périodiques du potentiel dans le cristal.

Pour un électron libre, l'équation (2) peut se représenter graphiquement par une parabole (*fig.* 2). La perturbation a pour effet de déformer celle-ci qui prend alors l'aspect suivant (*fig.* 3).

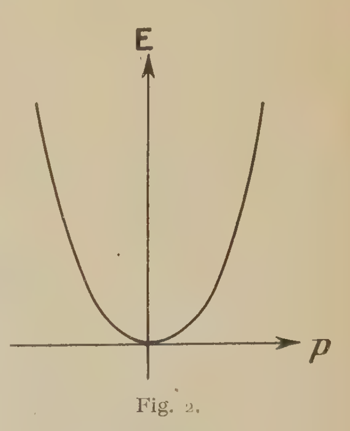


Fig. 2.

A droite de cette nouvelle courbe, nous avons placé le schéma des niveaux énergétiques qui lui correspondent; comme on le voit, *on a un système discontinu de valeurs d'énergie; il est constitué par de larges bandes qui s'élargissent quand les niveaux s'élèvent, séparés par de minces intervalles.* Si l'on envisage alors une certaine direction de propagation dans le cristal, on voit que les électrons, se propageant suivant cette direction, présentent une série de bandes d'énergie *permises* définies en première approximation par l'équation (2).

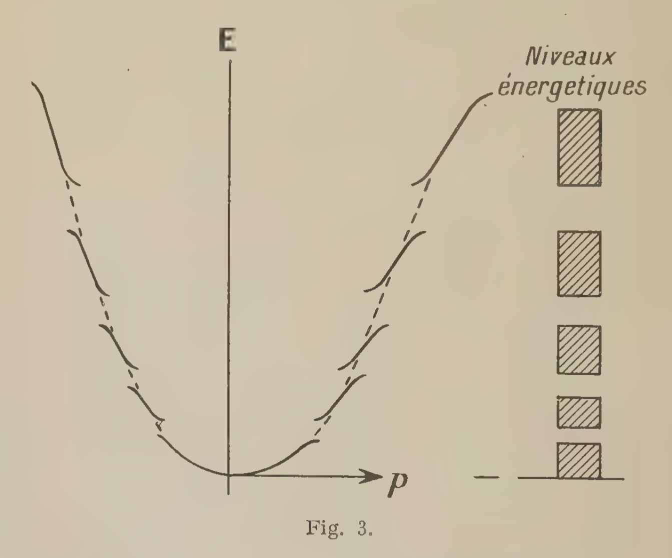


Fig. 3.

M. Léon Brillouin a montré que les discontinuités de l'énergie se produisaient quand les ondes de de Broglie cheminant dans le cristal satisfaisaient presque à une condition de réflection sélective de Bragg [il a démontré que l'énergie correspondante n'est plus représentée par l'équation (2) et qu'on trouve une bande *interdite*].

(5) L. Brillouin, *J. de Physique et le Radium*, 1930, **1**, p. 377.
(6) R. de L. Kronig, *Zeit. für Physik*, 1931, **70**, p. 317; 1932, **75**, p. 191 et 468.
(7) D. Coster et J. Veldkamp, *Zeit. für Physik*, 1932, **74**, p. 191.
(8) J. Veldkamp, *Thèse*, Groningen, 1934.
(9) R. Smoluchowsky, *Thèse*, Groningen, 1935.
(10) L. Brillouin, *loc. cit.*

M. Léon Brillouin a tracé dans le cristal les zones où de tels phénomènes se produisent et il a trouvé une série de zones concentriques (de formes polyédriques) appelées *zones de Brillouin*.

C'est là qu'apparaît l'influence du cristal sur le phénomène, car d'un type de réseau à un autre, les conditions précédentes se traduiront par un aspect différent du spectre des valeurs de l'énergie.

Niveau zéro
Bandes interdites
Bandes permises
Électrons de vitesse nulle dans le réseau
Travail de sortie des électrons à la surface du réseau.
Discontinuité K théorique
Transition
Niveau inférieur K dans l'atome

Fig. 4.

Ces considérations permettent d'expliquer l'aspect des franges signalées plus haut.

Supposons un quantum $h\nu$ tombant sur un atome; si cette énergie est suffisante un électron sera arraché, par exemple, à la couche K et sera projeté sur un des niveaux signalés par L. Brillouin et le schéma d'absorption des rayons X est donc celui de la figure 4.

Comme pour des types de réseaux différents le spectre de l'énergie doit être différent; on comprend dès lors facilement que l'aspect des franges au voisinage des discontinuités variera d'un type du cristal à un autre.

3. **Théorie de Kronig.** — Kronig, par une autre méthode, est parvenu aux mêmes résultats que M. Brillouin, mais il a remarqué de plus que dans le cristal existent naturellement *les électrons libres* qui vont occuper une partie des niveaux d'énergie précédemment définis.

Il indique que l'énergie maxima des niveaux $\overline{E}$ occupés par ces électrons libres est donnée par la théorie des gaz dégénérés

$$\overline{E} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}},$$

où h est la constante de Planck, m la masse d'un électron et N le nombre d'électrons dans le volume considéré V. Tous les niveaux d'énergie E *inférieurs* à $\overline{E}$ seront occupés par les électrons *libres* et les électrons « soi-disant libres », expulsés de l'atome par le rayonnement X ne pourront se loger que sur des niveaux d'énergie *supérieure* à $\overline{E}$.

Finalement le schéma sera le suivant (*fig.* 5).

Reste à déterminer $\overline{E}$ et pour cela il faut choisir N; c'est le nombre des électrons de valence et non, comme Kronig le faisait, le nombre total des électrons de l'atome (*).

(*) R. de L. Kronig, *loc. cit.*, p. 206.

Prenons le cuivre métallique. On sait qu'il est considéré comme monovalent; donc, on doit prendre $N = 1$; le volume atomique est

$$V = \frac{a^3}{4} \qquad (a = 3{,}601 \text{ Å});$$

d'où

$$\overline{E}_{\text{Cu}} = 7{,}03 \text{ V}$$

(selon Kronig 67 V).

Passons au fer métallique. Sa valence est égale à 2 et le volume atomique

$$V = \frac{a^3}{2} \qquad (a = 2{,}86 \text{ Å});$$

donc

$$\overline{E}_{\text{Fe}} = 11{,}2 \text{ V}$$

(Kronig trouvait 62 V).

Restait à expliquer le comportement de μ dans la bande d'absorption, représenté par la figure 6.

Kronig y est parvenu par une méthode compliquée en remarquant, qu'au point de vue de l'absorption, seuls les électrons émis dans la direction voisine

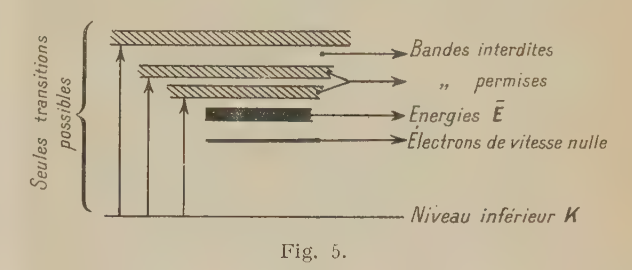


Fig. 5.

de la normale aux plans de discontinuité limitant les zones de Brillouin jouaient un rôle et que pour ceux-ci la probabilité de passage ne se trouvait pas sensiblement modifiée.

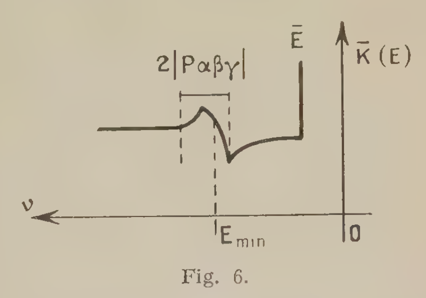


Fig. 6.

Sous la direction de M. L. Brillouin, nous avons étudié la variation de μ par une autre méthode.

4. **Probabilité de passage des électrons dans les zones d'énergie pertubée et non perturbée.** — Pour illustrer l'étude de la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie, dans le cas d'une perturbation, nous avons, sur les conseils et avec l'aide de M. L. Brillouin, appliqué une autre méthode.

Le coefficient μ peut être considéré comme étant la probabilité de passage d'électrons d'un niveau K

à un niveau énergétique compris entre E et $E + dE$.

Considérons alors l'extension en moments, c'est-à-dire, l'espace où les coordonnées sont les quantités

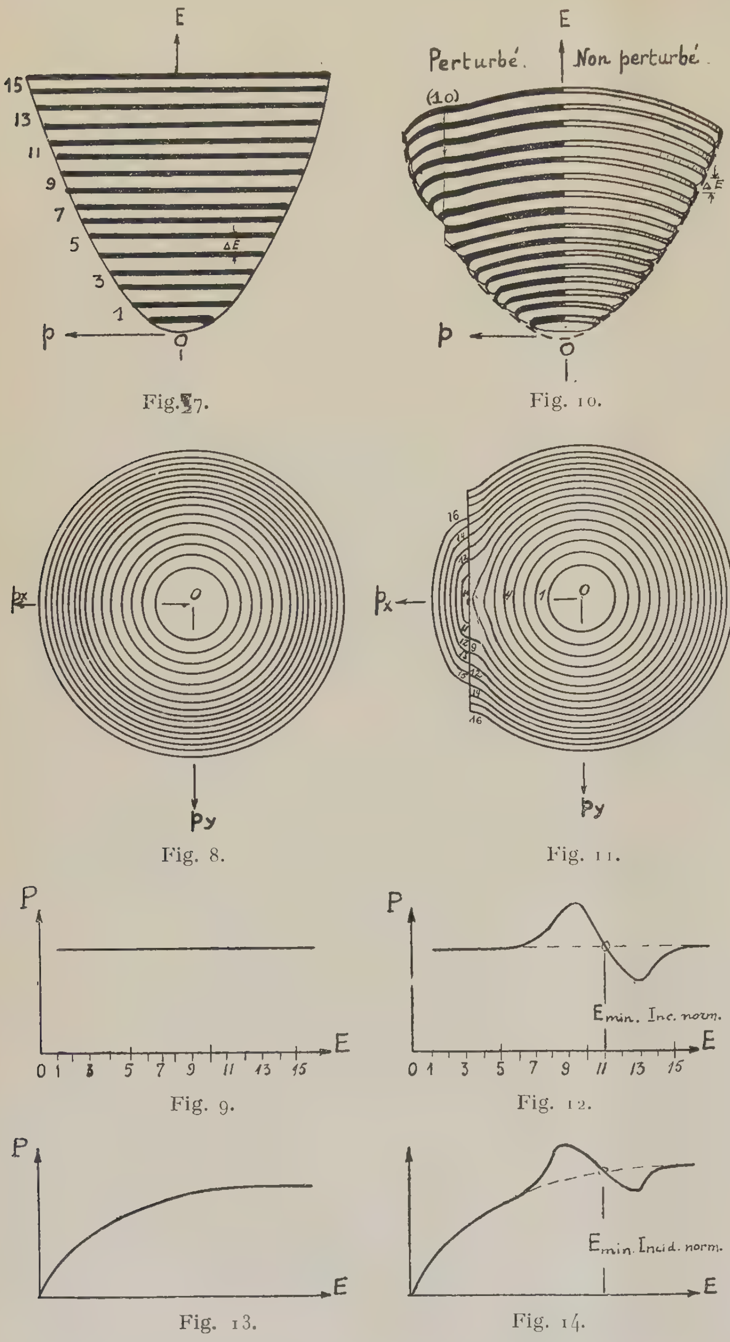


Fig. 7.

Fig. 10.

Fig. 8.

Fig. 11.

Fig. 9.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

de mouvements p_x, p_y, p_z; nous allons chercher la probabilité de la transition, qui fait passer un électron expulsé de l'atome sur un niveau énergétique compris entre E et $E + dE$; cela s'obtient en cherchant le volume dans l'extension en moments, qui correspond à une énergie comprise entre E et $E + dE$.

Donnons un exemple dans le cas de deux dimensions, ce qui permet des représentations plus faciles. L'extension en moments se réduit à un plan $p_x\, p_y$, dont *tous les éléments de surface égaux sont également probables;* en l'absence de toute perturbation, l'énergie serait représentée par

$$E = \frac{p^2}{2m} \qquad (\text{où } p^2 = p_x^2 + p_y^2).$$

Donc $\quad dE = \frac{1}{m} p\, dp.$

La condition, pour qu'une énergie soit comprise entre E et $E + dE$, correspond ainsi à une couronne circulaire de largeur dp; sa surface ds est

$$ds = 2\pi p\, dp = 2\pi m\, dE.$$

A tout intervalle d'énergie dE correspond ainsi une probabilité égale à ds.

Les figures 7 et 8 montrent la courbe parabolique de la variation de E en fonction de p, et une série de cercles concentriques, correspondant à des intervalles ΔE *constants* et à des surfaces ΔS *constantes*. Dans le cas où il n'y a pas de perturbation, la probabilité étudiée en fonction de E est *constante*, et peut être représentée par une droite (*fig.* 9).

Dès que les perturbations apparaissent, le coefficient de probabilité change, en raison des variations qui s'introduisent dans la mesure des surfaces initialement équivalentes. On obtient alors une courbe ayant l'allure indiquée sur la figure 13.

Considérons, en effet, la courbe 7 dans le cas d'une perturbation : elle a l'aspect que donne la figure 10; à gauche de OE, nous aurons une discontinuité due au plan (1,0), donc, un *état perturbé*, et à droite une parabole qui caractérise l'état *non perturbé*. Menons des plans normaux à la droite OE, séparés par une même distance ΔE (à une échelle arbitraire, nous avons tracé 16 plans) (*fig.* 10); représentons dans le plan $p_x\, p_y$ les aires ainsi découpées (*fig.* 11). Nous voyons qu'à droite de op_y, n'existent que des *surfaces concentriques*, tandis qu'à gauche de op_y, elles ont une *autre forme;* les différences entre les surfaces 0-1, 1-2, 2-3, etc. représentent les variations de la probabilité de passage et l'on obtient la figure 12.

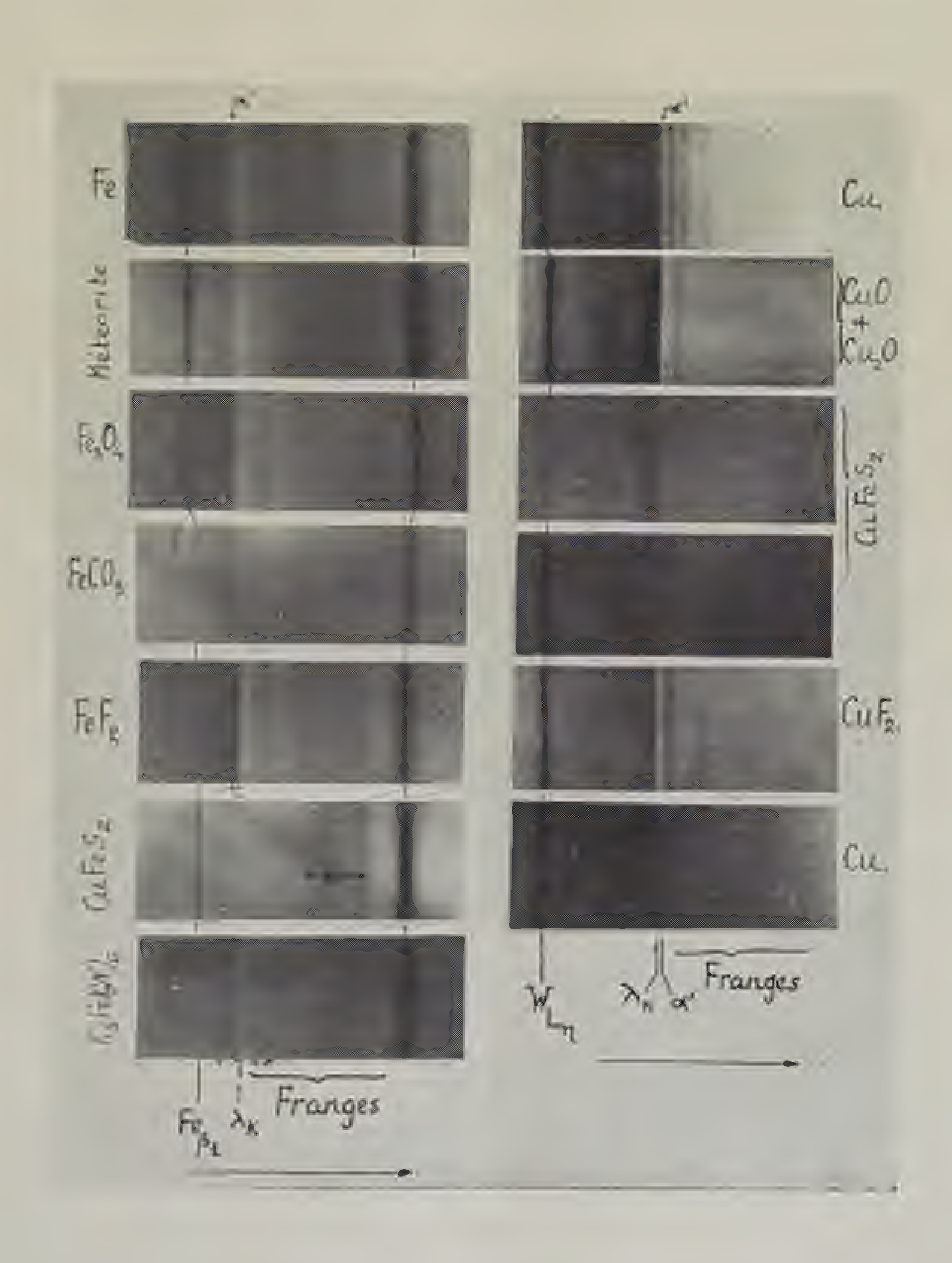
Dans le cas de trois dimensions, nous aurons un accroissement de volume

$$d\tau = dp_x\, dp_y\, dp_z = 4\pi p^2\, dp;$$

en remplaçant p par sa valeur, il vient

$$d\tau = 4\pi \sqrt{\frac{2E}{m}}\, dE.$$

En l'absence de perturbation, la probabilité sera représentée par une courbe d'allure parabolique (*fig.* 13). Si l'on envisage le cas d'une perturbation, on a une courbe d'aspect différent (*fig.* 14).


Fe
Météorite
Fe_3O_4
$FeCO_3$
FeF_2
$CuFeS_2$
Fe_{β_1}
λ_K
Franges
Cu
CuO
+
Cu_2O
$CuFeS_2$
CuF_2
Cu
W_{L_η}
λ_K
α'
Franges

CHAPITRE II.

Partie expérimentale.

5. **Franges voisines de la discontinuité K dans les métaux (à 20° C).** — Nous avons vu que les théories de MM. Brillouin et Kronig prévoient que le type du réseau cristallin détermine l'aspect des

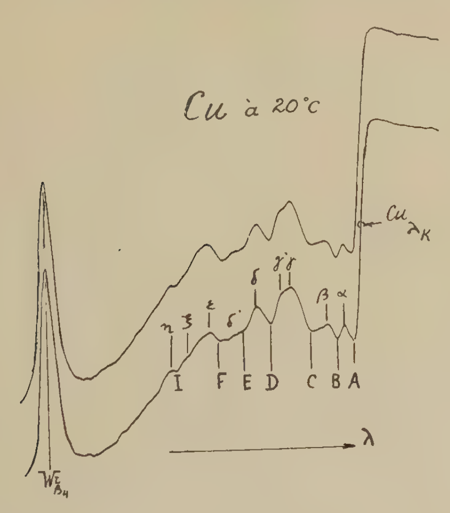


Fig. 15.

franges de la discontinuité K. Il est facile de constater que les courbes microphotométriques (*fig.* 18, 19 et 20), que nous avons obtenues, à partir du cuivre (cubes à faces centrées), du fer (cubes centrés) et du zinc (hexagonal) présentent des différences.

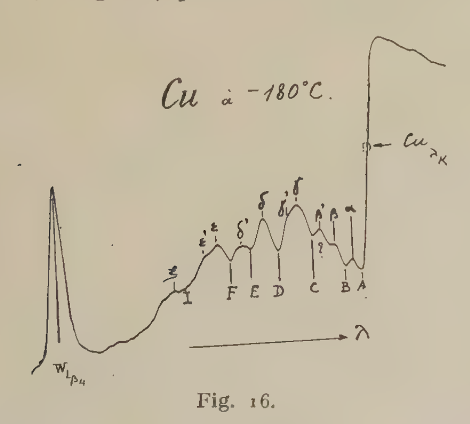
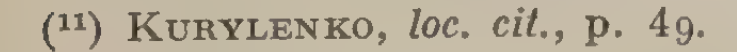


Fig. 16.

En outre, les considérations théoriques de Kronig se rapportent aux substances dépourvues d'orientations privilégiées. Pour pouvoir exécuter des vérifications expérimentales sur les considérations de Kronig, nous avons préparé une lame de cuivre dont les cristallites présentaient une *isotropie statistique* ([11]) et une autre ayant une *anisotropie statistique*



([11]) KURYLENKO, *loc. cit.*, p. 49.

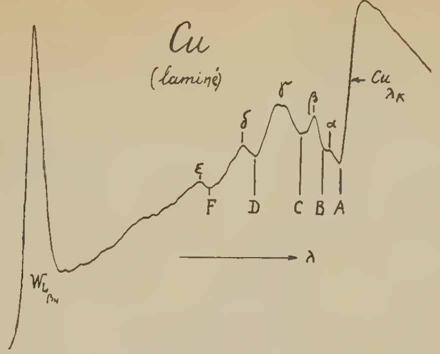


Fig. 17.

(une lame laminée à 90 pour 100). Les figures 15 et 17 montrent qu'il y a une différence dans les

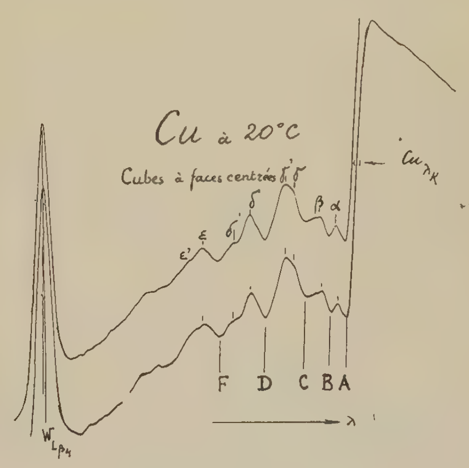


Fig. 18.

intensités des *minima isolés* α, β, γ selon qu'on opère avec une lame *isotrope* (*fig.* 15) ou bien avec

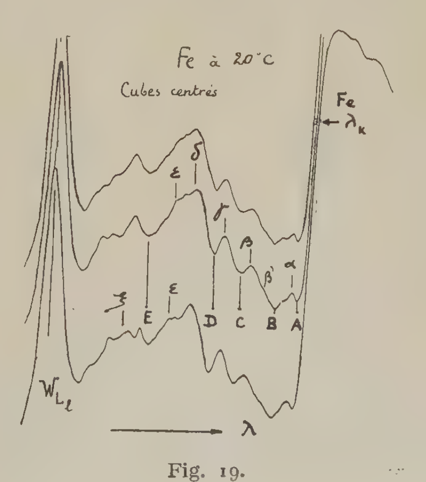


Fig. 19.

une lame *anisotrope* (laminée, *fig.* 17). Ainsi se trouve confirmée l'hypothèse de Kronig.

Le Tableau I indique les résultats d'observations relatives aux métaux. On remarque que le Cu et le Fe métalliques accusent l'apparition d'un *minimum isolé* α' proche de la bande K (la fente du spectrographe était de 49 μ et le rayon de 422 mm). Nous n'avons signalé que des « minima isolés », parce que ces mesures sont effectuées au comparateur et non pas au microphotomètre, sauf pour le Ga.

Remarque. — La bande principale K du fer électrolytique, sous l'action du champ magnétique de 10 000 gauss (la direction des rayons X est normale au champ) accuse [12] un déplacement vers *les grandes longueurs d'onde* de l'ordre de 3 V, par rapport à la bande principale K du fer.

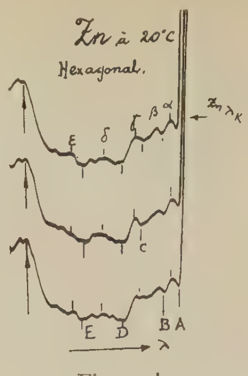


Fig. 20.

Tableau I.

Eléments.		α′.	α.	β.	γ.	δ.	ε.	ξ.	η.	Observations.
Cu	— Δλ U.X.	1,29	5,0	9,26-12,69	17,73-19,65	26,82	32,43	38,5-44,15	48,39	Cubes à faces centrées, fig. 18.
	ΔV volts..	8,35	32,66	60,67-82,02	116,87-129,75	177,91	216,09	257,71-296,83	326,32	
Ni	— Δλ U.X.		3,85	11,0	21,7	31,9	46,6			
	ΔV volts..		22,00	62,7	143,4	183,3	269,9			
Fe	— Δλ U.X.	1,72	6,3	13,34-16,44	22,79	29,21	33,96	45,52		Cubes centrés, fig. 19.
	ΔV volts..	7,01	23,73	54,83-67,69	94,11	121,36	141,28	190,62		
Zn	— Δλ U.X.		2,4	7,3	14,5	20,4	29,6			Hexagonal, fig. 20.
	ΔV volts..		20,2	57,5	112,9	152,4	228,4			
Ga	— Δλ U.X.		2,4	11,1	15,4	20,9	29,4-33,6			Pseudo-tétragonal.
	ΔV volts..		21,0	97,0	145,2	184,3	264,2-297,3			

6. Basses températures. — Les résultats de nos essais à basses températures sont consignés dans les Tableaux II et III.

De l'étude à basses températures, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le niveau énergétique des électrons K n'est pas sensiblement influencé par l'abaissement de la température. Dans le cas du fer, les variations des λ_K à 20° C et λ_K à — 180° C sont de l'ordre de 1,4 V. Pour le cuivre, on constate un déplacement de l'ordre de 1 V.

2° Les plans réticulaires deviennent plus parfaits par suite de la diminution de l'agitation thermique, ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation d'intensité des courbes microphotométriques à basses températures (*fig.* 16); ainsi la théorie de Debye et Waller, relative au pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les rayons X, se confirme ici pour les ondes électroniques.

3° La lame mince du cuivre change sa couleur à — 180° C : elle devient rouge sang [13].

7. Pellicule de fer à haute température. — Hanawalt [14] a étudié l'influence de la haute température sur l'aspect des franges qui accompagnent la discontinuité K du fer. Ses recherches, effectuées dans le domaine thermique de 20°C à 860°C, ont conduit aux conclusions suivantes : la position de la bande d'absorption K est indépendante de la température; la décroissance de la netteté des franges apparaît comme une fonction de la température, surtout pour les franges qui se trouvent éloignées du bord principal K; le phénomène est réversible, c'est-à-dire, qu'au fur et à mesure que la température de la pellicule de fer diminue, la netteté des franges augmente pour y acquérir son intensité normale à 20°C.

Nos essais avec le fer porté à 960-970°C ont été réalisés au laboratoire du Professeur A. Lindh, à l'Institut de Chalmers (Suède). Une mince feuille de fer (5,5-10^{-4} cm) était chauffée dans un vide permanent, assuré par une pompe moléculaire de Siegbahn. La température de la feuille était contrôlée à l'aide d'un pyromètre. Nous avons constaté que les franges existent à 960-970°C avec une très faible intensité (*fig.* 21), que la bande principale K accuse un déplacement vers *les grandes longueurs d'onde* (+ 0,34 U.X., soit — 1,34 V), et que la répartition des « minima isolés » (maxima sur la courbe microphotométrique) correspond assez bien au fer-γ, dont l'édifice cristallin est analogue à celui du cuivre à 20° C. Les résultats sont consignés dans le Tableau IV.

(12) *Voir* aussi : Formann, *Phys. Rev.*, Avril 1914, janv. 1916.
(13) Pour plus de détails, *voir* Kurylenko, *loc. cit.*, p. 46.
(14) Hanawalt, *Zit. cel. Physik*, 1931, **70**, p. 293.

TABLEAU II.

	A 20° C.		A — 180° C.	
	Δλ en U. X.	ΔV volts.	Δλ en U. X.	ΔV volts.
Fe :				
A	4,61	17,72	4,14	15,23
α	5,52	23,73	5,53	22,49
B	11,43	47,36		
β′	13,34	54,83		
β	16,44	67,69	16,56	68,09
C	18,05	74,32	18,67	76,89
γ	22,77	94,11	22,92	94,65
D	24,94	103,12	25,53	105,39
δ	29,51	121,36	30,56	126,76
ε	33,96	141,28	34,05	141,54
E	41,25	176,60	41,91	175,06
ζ	45,52	190,62	46,88	196,38
Cu :				
A	2,73	17,19	3,03	19,94
α	5,00	32,66	5,09	33,24
B	6,40	41,84	6,74	44,11
β	9,26	60,67	9,35	61,17
β′			12,69	82,97
C	13,06	85,82	13,50	84,45
γ	17,73	116,87	18,42	121,50
γ′	19,65	129,75	20,79	137,22
D	23,37	154,70	23,23	153,76
δ	26,82	177,91	26,46	175,98
E	30,10	198,15	30,17	200,26
ε	32,43	216,09	32,54	216,84
F	35,30	235,11	35,20	235,06
ζ	38,50	257,71	38,60	258,47
ξ′	44,15	296,83	42,22	283,41
I	46,23	311,36	48,16	324,72
η	48,39	326,32	49,64	335,09

TABLEAU III.

Éléments.	λ_K à 20° C	λ_K à — 70° C	λ_K à — 180° C.	λ_K à 20° C — λ_K à — 180° C	
	en unités X.			Δλ en U. X.	ΔV volts.
Fe	1740,13		1740,47	—0,34	1,34
Cu	1377,60	1377,63?	1377,74	—0,14	0,95

Avant de procéder à l'examen de ce phénomène, rappelons que l'étude de la structure du fer, à haute température, conduit Westgren et Phragmen [15] aux résultats suivants : il n'y a pas de changement de structure, quand on passe *du fer-α au fer-β*; au contraire, le passage *du fer-β* au *fer-γ* correspond à un changement complet de la structure (de 906° C à 1 400° C) : *le réseau de cubes centrés est remplacé par un réseau de cubes à faces centrées.*

[15] WESTGREN et PHRAGMEN, « X-Ray studies of the Crystal structure of steel ». *Journ. of Iron and Steel Instit.*, 1922, **105**, p. 241.

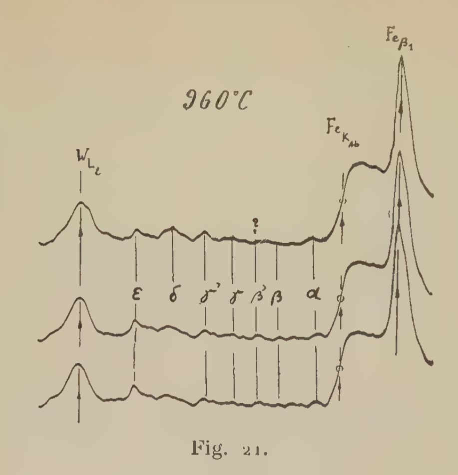


Fig. 21.

TABLEAU IV.

	Métal.			
	Fe-γ			Cu à 20° C.
	en U. X.	Δ en U. X.	Δ en volts.	Δ en volts.
λ_K	1740,47	0	0	0
α	1733,15	7,32	29,92	32,66
β	1724,34	16,15	63,41	60,67
β′?	1719,04	21,43	88,40	82,97 à —180°
γ	1713,22	27,25	112,97	116,87
γ′	1706,31	34,16	141,85	129,75; 137,22 à —180°
δ	1697,91	42,56	177,83	177,91
ε	1688,8	51,67	217,07	216,09

Le Tableau V donne quelques-unes des franges dues aux plans réticulaires (α, β, γ); ainsi que leurs positions énergétiques en volts, à partir du niveau zéro pour le *fer*-β et le *fer*-γ.

TABLEAU V.

(αβγ)	Fer-β.	Fer-γ.	(αβγ)	Fer-β.	Fer-γ.
(110)	8,9		(310)	44,8	
(111)		8,5	(311)		31,2
(200)	17,9	11,3	(222)	53,7	34,0
(211)	26,9		(400)	71,6	45,3
(220)	35,8	22,7	(420)	89,5	56,6

Au passage du *fer*-β au *fer*-γ, l'intensité du pouvoir réflecteur des plans réticulaires du *fer*-β est fortement diminuée par l'agitation thermique, ainsi que par la tendance de la maille à prendre une nouvelle structure, qui conduit à une autre répartition d'énergie dans les franges. Ces deux mêmes causes ont pour effet de « niveler » les franges que le *fer*-β accuse, et ce n'est qu'à une température supérieure à 906° C, dans l'intervalle où réapparaît nettement

le *fer*-γ, que l'on observera des franges analogues à celles du cuivre à 20°C, mais beaucoup plus faibles.

C'est ce que nos expériences exécutées à Göteborg ont démontré.

8. **Franges voisines de la discontinuité K dans les composés.** — La théorie de Kronig prévoit que la grandeur de la fluctuation « des minima » et « des

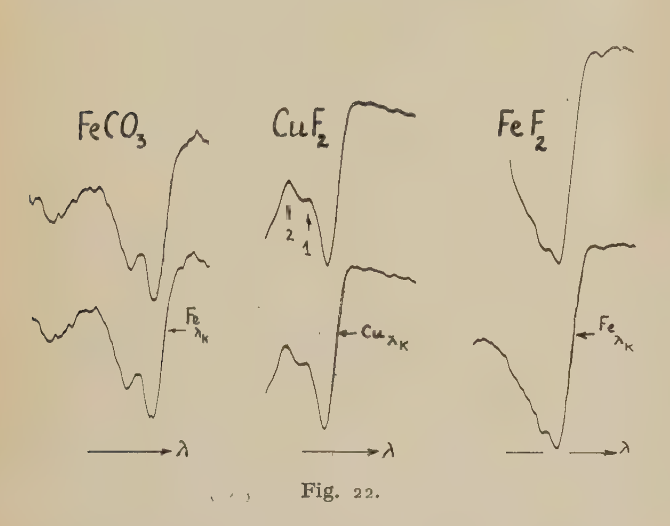


Fig. 22.

maxima isolés », voisins de la discontinuité K, est déterminée par $\frac{|P\alpha\beta\gamma|}{E_m}$ [16]. Or, pour certaines valeurs de α, β et γ $|P\alpha\beta\gamma| = 0$, en raison des propriétés de symétrie des cristaux; c'est un facteur qui est visiblement lié au facteur de structure. Par conséquent, c'est le type du réseau cristallin qui déterminera l'aspect des franges de la discontinuité K, c'est-à-dire, l'aspect de la courbe microphotométrique du spectre d'absorption K. C'est ce que nous avons démontré par quelques observations relatives aux franges proches de la bande principale K, en augmentant 15 fois le pouvoir de résolution du microphotomètre.

Il est facile de constater que les courbes microphotométriques (*fig.* 22) de $FeCO_3$ type $CaCO_3$, FeF_2 type Rutile, CuF_2 type CaF_2, ... présentent des aspects différents.

Les composés, qui appartiennent à un même type de réseau cristallin, présenteront des analogies, en tenant compte, bien entendu, des modifications survenues dans les dimensions de leurs mailles. Les Tableaux VI et VII résument les observations relatives aux composés du Fe et du Cu.

Examinons quelques composés du fer et du cuivre, par ordre de complexité chimique croissante, appartenant aux différents types de structure.

([16]) *Voir* paragraphe 10, p. 141.

9. **Composés quaternaires.** — *Chalcopyrite :* Cu Fe S_2 [17]. — Pauling et Brockway supposent que la maille de la chalcopyrite contient deux états : $Cu^{I}\,Fe^{III}\,S_2$ et $Cu^{II}\,Fe^{II}\,S_2$.

L'étude des spectres d'absorption K du fer et du cuivre dans ce minéral, conduit aux conclusions suivantes :

1° Le fer, dans $CuFeS_2$, donne un spectre d'absorption K très faible; il est difficile de déceler l'existence de deux valences.

2° Par contre, dans ce même minéral, le cuivre possède deux valences dans la bande d'absorption K. On constate, en effet, que le spectre d'absorption K présente une bande due à la superposition de deux valences, bande qui est identique à celle d'absorption K du mélange artificiel du CuO et Cu_2O [18].

Ainsi, l'étude préliminaire du spectre d'absorption K du cuivre dans $CuFeS_2$, confirme partiellement l'hypothèse de Pauling et Brockway sur l'existence de *deux états*, dans la maille de la chalcopyrite.

2° Composés a plus de 6 atomes. — *a. Spinelle : magnétite* Fe_3O_4 [19]. — La magnétite a la même structure que le spinelle, les atomes Fe^{II} bivalents tenant la place des atomes Mg, et les atomes Fe^{III} remplaçant les atomes Al.

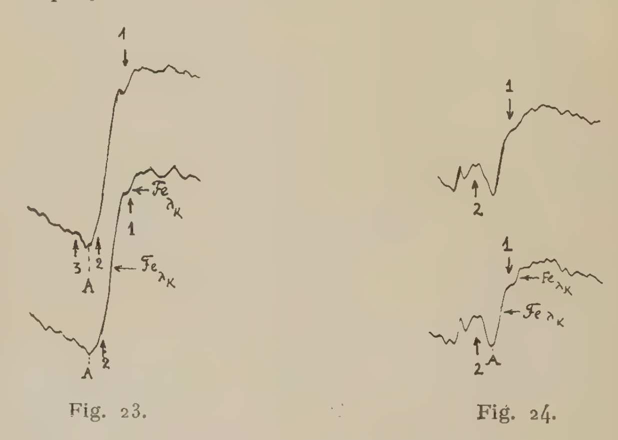


Fig. 23. Fig. 24.

L'étude du spectre d'absorption K du fer dans Fe_3O_4, par Lindsay et Voorheer [20], avait démontré l'existence d'une seule sorte d'atomes. Après de nombreux essais, nous avons pu observer un *palier* [21] dans la discontinuité K de Fe_3O_4, dont l'apparition peut être attribuée à l'existence de deux valences de fer, dans le cristal de la magnétite. Nous avons constaté sur la courbe microphotométrique (*fig.* 23), que la différence entre les bandes de Fe^{II} et Fe^{III} est très petite (∼ 0,3 unité X).

([17]) Pauling et Brockway, *Zeit. für Kristal.*, 1932, **82**, p. 188.
([18]) *Voir* Planche hors texte.
([19]) Mauguin, *loc. cit.*, p. 261.
([20]) Lindsay et Voorheer, *Phil. Mag.*, 1928, **6**, p. 910.
([21]) En effet, ni le spectre du fer pur, ni celui des composés comme Fe O, Fe Co³... ne comportent de *palier* dans la discontinuité K.

b. Sels complexes $K_4Fe(CN)_6$. — Nous avons constaté que $K_4Fe(CN)_6$ se décompose sous l'action prolongée des rayons X; ceci se traduit par l'apparition d'un *palier* dans la courbe microphotométrique (*fig.* 24) du spectre d'absorption de fer dans le cristal de $K_4Fe(CN)_6$ et par le changement de couleur du cristal qui passe du jaune pâle à l'orangé; il semble donc qu'il coexiste, dans la substance irradiée par les rayons X, deux sortes d'atomes de fer.

TABLEAU VI.

	FeS_2.		FeS.		$CuFeS_2$.		Fe_2O_3.		$K_3Fe(CN)_6$.		FeO.		Oxalate de Fe.		Météorite (~ 10 pour 100 Ni).	
	$-\Delta\lambda$ U.X. (1)	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X.	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X. (2)	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X. (3)	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X. (4)	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X. (5)	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X.	ΔV volts.	$-\Delta\lambda$ U.X. (6)	ΔV volts.
α′.....	2,47	9,61														
A.....	4,94	19,75	2,65	10,74	1,38	5,63	1,29	5,27	1,88	7,70	3,39	13,89	1,86	7,63	4,91	20,04
α.....	9,56	38,61	4,57	18,61	3,33	13,61	3,33	13,64	3,38	13,86	4,30	17,61	3,66	13,37	5,9	24,16
B.....			6,61	27,01			7,41	30,43	6,17	34,35					8,97	36,94
β.....	12,15	49,46	11,76	48,24	7,75	31,35	11,66	48,01			9,69	39,84	7,32	29,66		
C.....	21,81	89,73									16,28	67,18				
γ.....			19,81	81,91	11,59	47,61					20,76	85,48	9,69	39,96	15,8	65,02
D.....			20,89	86,24							25,28	104,88			20,9	86,40
δ.....					16,38	67,48					29,80	123,94	12,26	50,51	23,17	95,92
E.....											37,64	156,94	14,70	60,64	25,16	104,22
ε.....					19,46	80,32					42,27	177,13	20,46	84,64	29,79	123,74
ξ.....					26,88	111,42									32,57	138,05
X? (7).	46,01	192,56	25,18	104,24	29,57	122,77	30,69	127,73	9,60	39,53	47,5	199,55	28,76	119,63	Voir Planche	
	51,41	205,91	47,79	209,24	50,94	214,61	50,34	212,40	47,37	209,40	53,14	224,11	49,76	209,53	hors texte.	

Nota. — (1) Type pyrite. — (2) Type chalcopyrite. — (3) Type Corindon; hexagonal. — (4) Monoclinique. — (5) Type NaCl; cubique. — (6) Cubique. — (7) Origine inconnue.

TABLEAU VII.

Composés.		A.	α.	B.	β.	β′.	γ.	γ′.	Observations.
CuF_2	$-\Delta\lambda$ U.X.	1,8	2,7	4,2	5,4		14,9	17,4	$a = 5{,}4$ Å Type fluorine.
	ΔV volts..	11,7	17,6	27,5	36,0		99,2	114,8	Cubique.
CuS	$-\Delta\lambda$ U.X.		2,0		4,6	7,6	14,1	15,6	$a = 3{,}76$ Å; $c = 16{,}26$ Å
	ΔV volts..		11,1		30,7	49,8	92,8	103,8	Hexagonal.
Cu_2S	$-\Delta\lambda$ U.X.		2,8		5,5	7,5	13,9	15,9	$a = 11{,}8$ Å; $b = 27{,}2$ Å; $c = 22{,}7$ Å
	ΔV volts..		18,4		31,1	49,2	91,6	104,3	Rhombique.
Cu_2O	$-\Delta\lambda$ U.X.		1,7		4,3	7,4			$a = 4{,}26$ Å Type cuprite.
	ΔV volts..		10,3		28,7	48,4			
Cu_2O	$-\Delta\lambda$ U.X.		3,0			7,6			$a = 4{,}26$ Å Type cuprite.
	ΔV volts..		19,5			50,3			Lame taillée. R. X. ⊥ au (111).
CuO	$-\Delta\lambda$ U.X.		3,4		6,5				Triclinique. Type NaCl (mod.).
	ΔV volts..		22,2		41,9				
Cu_3Sn phase (ε)	$-\Delta\lambda$ U.X.		5,9			7,7	33,5	43,5	$a = 2{,}75$ Å; $c/a = 1{,}568$
	ΔV volts..		28,6			41,7	219,6	239,8	Hexagonal, phase (ε).
CuAu 50 At pour 100	$-\Delta\lambda$ U.X.		2,7			7,7			$a = 3{,}98$ Å; $c/a = 0{,}935$
	ΔV volts..		17,7			40,3			Tétragonal (maille modifiée).
CuAu 25 At pour 100	$-\Delta\lambda$ U.X.		3,25		6,5	13,0	25	23	$a = 3{,}75$ Å
	ΔV volts..		25,0		43	86	99	153	Cubique.

CHAPITRE III.

Partie théorique.

10. Essais sur la largeur des franges de la discontinuité K. — Nous avons vu, au Chapitre I, que les niveaux énergétiques pour les franges voisines de la discontinuité K sont donnés en première approximation par la formule

$$E = |P_0| + E_{min} \quad (22),$$

où $|P_0|$ est l'énergie des électrons libres au repos

(22) L. BRILLOUIN, *loc. cit.*, p. 390.

entre les atomes du cristal, $E_{\min}$ est l'énergie minima des électrons (ou ondes de Broglie) qui subissent la réflexion sélective de Bragg sur les plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$) du cristal.

Kronig a choisi le niveau zéro de l'énergie, de telle sorte, que les valeurs moyennes spatiales du potentiel $|P_0|$ disparaissent pour un électron « soi-disant libre ». Il a déterminé les valeurs énergétiques en volts

$$\left(\text{par la formule } E_{\min} = \frac{h^2}{8m}\,\frac{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}{d^2}\right) \quad (^{23}),$$

pour les franges corrélatives à la réflexion des ondes électroniques, sur les plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$). Ces valeurs sont consignées dans le Tableau VIII, relatif au cuivre métallique.

Étant données ces valeurs, il semble qu'il doit être possible de séparer les franges, avec un spectrographe à fente fine de grande dispersion, comme celui dont nous disposions à Upsala ([24]), qui permettait, en effet, d'obtenir un pouvoir séparateur de 0,35 unités X, soit environ 2,5 V dans la région étudiée.

Pourtant, nous n'avons pu observer la séparation des franges sur nos clichés; cela tient à ce que nous avons négligé un élément important de la question, à savoir, *la largeur de ces franges*.

La théorie de Kronig prévoit que la largeur des franges est égale à $2\,|P\alpha\beta\gamma|$ (coefficient du terme α, β, γ dans le développement en série de Fourier, du potentiel électrostatique, triplement périodique à l'intérieur du cristal). Selon Bethe, les valeurs $|P\alpha\beta\gamma|$ diminuent régulièrement quand $\Sigma(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)$ croît.

TABLEAU VIII.

$\alpha^2+\beta^2+\gamma^2$.	$\|P\alpha\beta\gamma\|$.	$2\|P\alpha\beta\gamma\|$.	$E_{\min}$.	$\alpha^2+\beta^2+\gamma^2$.	$\|P\alpha\beta\gamma\|$.	$2\|P\alpha\beta\gamma\|$.	$E_{\min}$.
3....	13,4	26,8	8,7	32....	3,29	6,6	92,6
4....	12,6	25,2	11,6	35....	3	6	101
8....	9,05	18,1	23,2	36....	2,96	5,92	104,2
11....	7,5	15,0	31,8	40....	2,68	5,36	115,8
12....	7,15	14,3	34,7	43....	2,50	5,0	124,5
16....	5,85	11,7	46,3	44....	2,45	4,9	127,4
19....	5,15	10,3	55,0	48....	2,26	4,52	139,0
20....	4,95	9,9	57,9	51....	2,14	4,28	147,6
24....	4,25	8,5	69,5	52....	2,09	4,18	150,5
27....	3,85	7,7	78,3				

Pour mettre en évidence les largeurs $2\,|P\alpha\beta\gamma|$ relatives aux divers plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$), nous avons tracé la figure 25 *b*, où sont représentées, à des hauteurs différentes, les largeurs de ces franges. La figure 25 *a* donne l'aspect de la courbe microphotométrique du cuivre. La comparaison de ces deux figures conduit aux conclusions suivantes :

1° La courbe d'absorption du cuivre et le schéma de la largeur des franges $2\,|P\alpha\beta\gamma|$, ont des aspects très différents dans l'intervalle s'étendant de 0 à 40V. La courbe microphotométrique présente des « collines » et des « vallons », tandis que les largeurs $2\,|P\alpha\beta\gamma|$ forment plutôt un spectre continu.

2° La concordance entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux est satisfaisante, entre 40 et 150 V, c'est-à-dire, dans l'intervalle, où

$$14\text{ V} \geqq 2\,|P\alpha\beta\gamma| \geqq 4\text{ V}.$$

Nous avons déduit du spectre d'absorption K du cuivre dans un cristal de $CuFeS^2$ (lame taillée de chalcopyrite) que les largeurs des deux premières franges, très voisines de la discontinuité K du cuivre, étaient de l'ordre de 12 à 16 V ± 2,5 V.

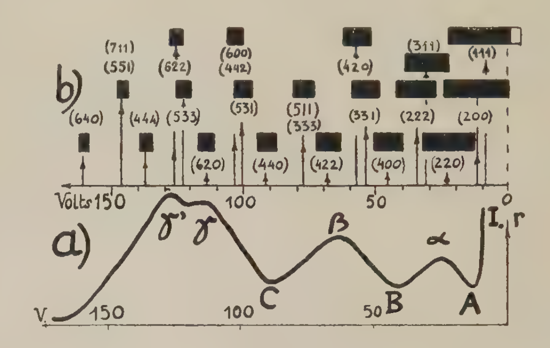


Fig. 25.

Dans l'état actuel des méthodes spectroscopiques, il ne nous a pas été permis d'obtenir une précision plus grande; mais nous verrons que cette valeur, malgré sa détermination peu précise, est néanmoins d'une grande utilité.

11. Essai sur le pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les ondes électroniques. — Puisque nous n'avons pas de renseignements expérimentaux précis sur la *largeur* des franges produites par les plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$), ni d'indications pratiques sur leur pouvoir réflecteur pour les ondes de de Broglie (qui accompagnent les électrons expulsés), comment faut-il procéder pour pouvoir arriver à quelques conclusions pratiques ?

Admettons toujours que les positions énergétiques des franges sont fixées, en première approximation, par $E_{\min}$. Il nous reste à étudier l'influence, sur la courbe de noircissement, de la largeur des franges et du pouvoir réflecteur du cristal.

Fixons la largeur des franges à une valeur « l » volts et supposons que le pouvoir réflecteur pour tous

([23]) h, la constante de Planck;
α, β, γ, les indices de Miller;
d, la dimension de la maille;
m, la masse d'un électron.

([24]) Coster et Veldkamp ont utilisé un spectrographe de pouvoir séparateur moindre; 1,2 unités X, soit environ 8 V.

les plans réticulaires (αβγ) *soit égal à l'unité* (pour les ondes électroniques).

Considérons d'abord le système cubique à faces centrées (cuivre par exemple). Admettons que l'on travaille avec un spectrographe à fente fine, dont le pouvoir de séparation est 1 V/mm de la plaque photographique, ce qui doit permettre de séparer les franges individuelles. Dans ces conditions, nous obtenons la courbe théorique (*fig.* 26). Cette courbe prend un aspect tout à fait différent, si l'on passe de la largeur admise pour les franges à une largeur *deux fois plus grande* (en conservant toujours la même valeur du pouvoir réflecteur pour les plans réticulaires) (*fig.* 26, cubes à faces centrées).

Passons aux cubes centrés (Fe par exemple). L'hypothèse d'un pouvoir réflecteur *égal à l'unité* pour tous les plans réticulaires, avec les largeurs de franges « l » et « $2l$ », conduit encore à des courbes différentes de celles que l'expérience donne (*fig.* 26, cubes centrés). Nous abandonnerons donc l'hypothèse d'un pouvoir réflecteur uniforme.

Selon Kronig, les petites valeurs des α, β, γ n'interviennent pas, parce que les plans de discontinuité correspondants coupent la surface limite $\overline{E}$ (*voir* page 135). Pour le cuivre, par exemple, il envisage seulement les valeurs de

$$\Sigma\,(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2) \geqq 24.$$

Les valeurs de $(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)$ qui accusent une discontinuité, sont indiquées par Kronig par un rectangle dont la base est égale à 2 (ce coefficient est égal à 8 V selon Veldkamp) et la hauteur égale à la fréquence avec laquelle le plan de discontinuité (α, β, γ) apparaît dans le cristal. Les positions les plus fréquentes sont désignées par des lettres

$$B-\beta,\quad C-\gamma,\quad D-\delta \quad \text{et} \quad E-\varepsilon.$$

Les mêmes cas sont valables pour le fer. On constate que ces considérations conduisent aux diagrammes, qui diffèrent des courbes expérimentales (*fig.* 27), surtout pour les $\Sigma(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)$ élevés (*voir* les figures 18, 19).

Il paraît logique d'admettre un certain parallélisme entre l'intensité de la réflexion des rayons X sur le plan réticulaire (αβγ) et celle de la réflexion des ondes de de Broglie sur le même plan de discontinuité.

Nos connaissances sur *le pouvoir réflecteur absolu* des plans réticulaires sont assez incomplètes; les mesures délicates, n'ayant été effectuées que dans un petit nombre de cas (dans la recherche des structures cristallines, on n'a besoin que des pouvoirs réflecteurs relatifs). Quoi qu'il en soit, les déterminations peu précises dont nous disposons, conduisent à des conclusions intéressantes et montrent le sens dans lequel il faudra orienter de nouvelles recherches, pour préciser le phénomène de la discontinuité K et des franges qui l'accompagnent.

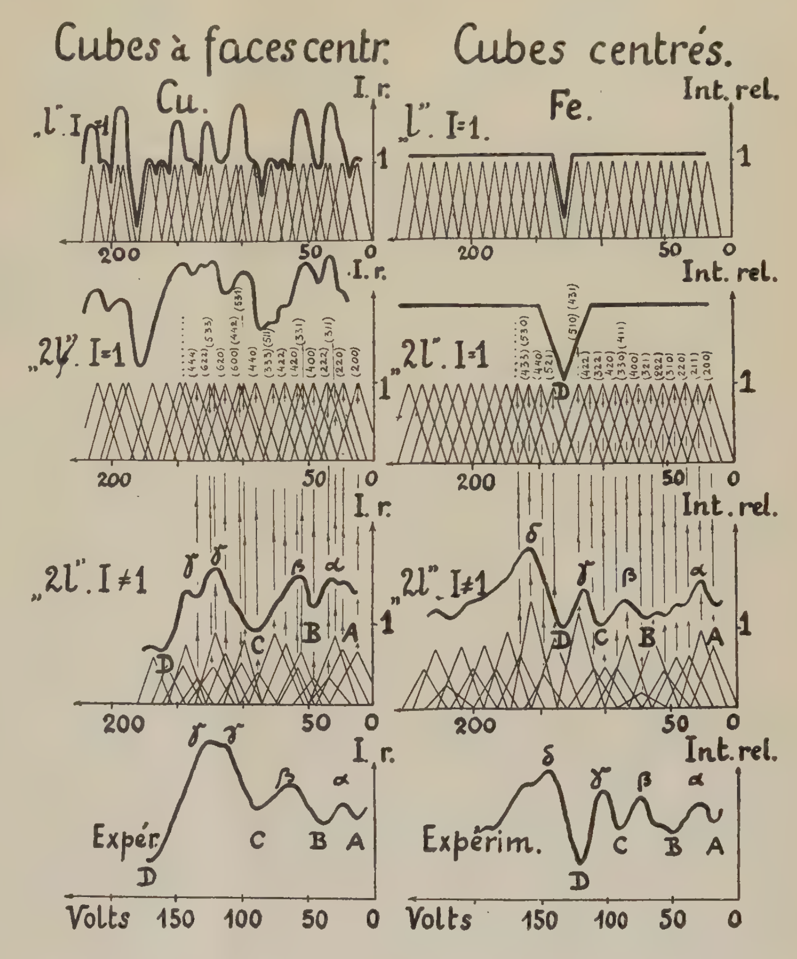


Fig. 26.

Discutons quelques observations relatives à la détermination du pouvoir réflecteur des plans réticulaires du cuivre (radiation K_{α_1} du Cu) [25] (Tableau IX).

Nous avons démontré que le noircissement maximum des franges est égal à $s = 0{,}43$ [26].

Admettons que la frange due au plan (420) atteigne cette valeur [la frange due au plan (111) ne peut être prise en considération, parce que la

([25]) Rusterbolz, *Thèse*, Zürich, 1931, p. 48.
([26]) Kurylenko, *loc. cit.*, p. 42.

zone [111] est occupée partiellement par les électrons libres (de valence)]. Les valeurs respectives des *s*.

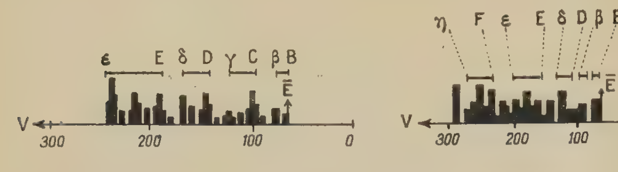


Fig. 27.

pour d'autres franges, sont obtenues en admettant qu'il y ait un certain parallélisme entre les intensités de la réflexion des rayons X sur des plans réticulaires correspondants.

TABLEAU IX ([27]).

(αβγ).	Intensité réfléchie (totale).	E_{min} en volts.	*s* (noircissement).
(111)	100	8,7	0,43
(200)	54,4	11,6	0,23
(220)	55,2	23,2	0,24
(311)	70,7	31,8	0,31
(222)	23,4	34,7	0,10
(331)	82,5	55,0	0,36
(420)	106	57,9	0,43

N'ayant pas toute la gamme des valeurs des pouvoirs réflecteurs relatifs à l'ensemble des plans (αβγ) qui nous intéressent, nous avons procédé par des analogies plus ou moins parfaites, pour pouvoir établir toutes les valeurs respectives du noircissement *s*, relatif aux franges *isolées*, et aboutir à une courbe intégrale de noircissement, dont la valeur relative est déterminée à un coefficient de translation $+ s_0$ près, en conservant son aspect (*fig.* 26).

Les mêmes considérations sont valables pour les cubes centrés. Les courbes ainsi obtenues, présentent des analogies avec celles que l'expérience nous donne.

De la comparaison des courbes théoriques et expérimentales, on peut conclure :

1° Que l'aspect de la courbe de noircissement intégral des franges dépend de *leur largeur individuelle.*

2° Que les pouvoirs réflecteurs pour les ondes de de Broglie ne sont pas les mêmes pour tous les plans réticulaires, et qu'il existe un certain parallélisme entre la réflexion de rayons X et des ondes de de Broglie sur un même plan.

3° Que les positions des « minima » et « maxima isolés » des courbes théoriques et expérimentales ne coïncident pas parfaitement.

Nous avons négligé l'influence du terme $\varepsilon\delta^2\lambda$ de Léon Brillouin dans la détermination (pour chaque plan) de l'énergie.

Les considérations de ces deux paragraphes nous permettront d'expliquer le déplacement « anormal » de la discontinuité K du FeF_2.

12. Composés ternaires AB_2 ([28]). FeF_2 type rutile. — Une simple comparaison des bandes d'absorption K du fer pur et du fer dans FeF_2, montre que la discontinuité K de FeF_2 est déplacée vers les *courtes* longueurs d'onde de 6,9 unités X, par *rapport* à la bande principale K du *fer pur.* Ce déplacement *paraît* quelque peu « anormal » pour FeF_2. En contrôlant les résultats des observations, nous avons constaté qu'il existe dans le spectre d'absorption de FeF_2, près du bord principal K du côté des *grandes* longueurs d'onde, une faible ligne *gris blanc.*

Essayons d'expliquer la nature de cette ligne *gris blanc.* FeF_2 cristallise dans le même système que le rutile $Ti\,O_2$; on sait que les composés qui appartiennent à un même type de réseau cristallin présenteront des analogies, en tenant compte des modifications survenues dans les dimensions de leurs mailles.

Greenwood ([29]) a déterminé les pouvoirs réflecteurs des différents plans réticulaires du *rutile.* Les observations de Greenwood et les positions énergétiques des franges dues aux plans (αβγ) de FeF_2, calculées à l'aide de $E_{min} = \frac{h^2}{8\,m}\,\frac{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}{d^2}$, sont consignées dans le Tableau X.

En admettant les hypothèses (p. 143), on constate que la position de la discontinuité K de FeF^2 ([30]) sera fortement influencée par les trois premières franges dues aux plans (101), (111) et (220), car les zones [100], [110] et [001] sont occupées par les électrons de valence.

Traçons en traits (— —) la position de la discontinuité K de FeF_2, et indiquons les positions des franges dues aux différents plans réticulaires avec

([27]) *Remarque.* — Ce n'est pas un seul système de plans parallèles [par exemple (311)] qui collabore à la formation d'une raie, mais toute la famille des plans homologues, pour lesquels, l'équidistance des plans est la même; 12 systèmes de plan (113), (13̄1), (131̄)... collaboreront à la formation de la raie 311. Il peut même arriver que des familles de plans aient la *même équidistance, sans* pour cela *être homologues,* comme, par exemple, les plans (333) et (511); tous ces plans fourniront *une seule et même raie* (pour plus de détails, *voir* Ch. MAUGUIN, *La structure des cristaux,* p. 122).

Les mêmes considérations sont valables pour les plans réticulaires (αβγ) dans la réflexion sélective de Bragg, pour les ondes de de Broglie (BETHE, *H. d. Physik,* vol. XXIV, 2, p. 464).

([28]) Ch. MAUGUIN, *loc. cit.,* p. 230.

([29]) BRAGG, *Atomic Structur,* p. 103.

([30]) D'ailleurs le noircissement des discontinuités K des composés est généralement beaucoup plus faible que celui des métaux purs.

leurs noircissements respectifs. Ces données nous permettront de construire une courbe de noircissement intégral du spectre d'absorption K du FeF_2. La courbe obtenue montre qu'il y a deux crêtes A et B (du côté des grandes longueurs d'onde dans l'échelle des ondes) et elle s'écarte de la discontinuité K de 14 V, ce qui correspond à 3,4 unités X dans la région étudiée. Il faut donc *retrancher* ces 3,4 unités X, de celles que l'expérience nous donne, pour avoir une position de la bande principale K de FeF_2 par rapport à celle du fer pur.

TABLEAU X.

(αβγ).	Intensité observée.	E_{min} en volts.	(αβγ).	Intensité observée.	E_{min} en volts.
(101).....	95	7,1	(002).....	18	20,8
(111).....	60	9,0	(202).....	10	28,5
(220).....	105	15,5	(400).....	2	31,0
(300).....	10	17,4	(222).....	38	36,2

Ainsi, le déplacement « anormal » de la discontinuité K de FeF_2, est dû, surtout, à l'influence des plans réticulaires (101), (111) et (220), dont les franges correspondantes *masquent* la position exacte de la discontinuité K, et *forment* une ligne de séparation gris blanc C du côté des *grandes* longueurs d'onde, dues aux crêtes A et B (*fig.* 28).

Nous voyons finalement qu'une analyse des franges voisines de la discontinuité K, en s'aidant des théories de Brillouin et de Kronig, et qu'une application méthodique des données cristallographiques, *précisent* et *élargissent* le domaine inconnu des spectres d'absorption K des rayons X.

Ce travail a été réalisé aux Laboratoires des Recherches Physiques de Madrid, de Göteborg et d'Upsala.

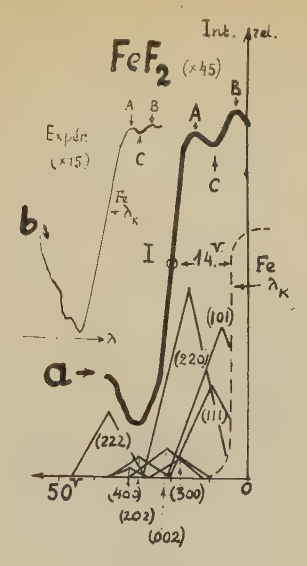


Fig. 28.

Je suis heureux d'adresser à M. Ch. Mauguin, Membre de l'Institut, et à M. Léon Brillouin, Professeur au Collège de France, l'expression de ma reconnaissance pour la bienveillance qu'ils ont sans cesse manifestée à mon égard.

Ma gratitude va aussi à M. les Professeurs Manne Siegbahn, *Prix Nobel*, Blas Cabrera et Lindh. J'adresse mes vifs remerciements à M. Jean Wyart, Maître de Conférences à la Sorbonne pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et à M. le prof. J. Palacios.

Une indemnité de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique m'a permis de terminer ce travail.

Manuscrit reçu le 13 juillet 1939.

SUR LE RALENTISSEMENT DES IONS LOURDS DANS LA MATIÈRE : APPLICATION A LA RUPTURE DE L'URANIUM.

Par M. Peter HAVAS,

Institut de Physique atomique, Faculté des Sciences de Lyon.

Sommaire. — Le but de ce travail est de discuter les processus intervenant dans le ralentissement des ions lourds de grande vitesse traversant une couche de matière. Après une discussion du sort de la couche électronique à la suite d'un processus de choc ou de rupture nucléaire (§ 2), nous constatons, que la capture radiative d'électrons K est suffisamment probable, pour être observable dans le cas des produits de la rupture de l'uranium (§ 3). Cependant, le processus de ralentissement est principalement sous la dépendance des processus de capture non radiatifs (§§ 4, 5). La neutralisation de l'ion lourd par ces phénomènes donne lieu à des formules de ralentissement qualitativement différentes de celles valables pour des rayons α ou H (§§ 6, 7) et conduisent à un straggling très considérable (§ 8). Nos formules fournissent une explication des observations de MM. J. Thibaud et Moussa et M. F. Joliot sur les parcours des particules lourdes.

1. **Introduction**. — Le phénomène de la rupture nucléaire, sous l'influence des rayons neutroniques, a conduit à l'observation d'ions lourds, hautement chargés, dont la vitesse appartient au même domaine, que celle des particules α radioactives [1, 2]. Tandis que le ralentissement des particules légères est connu, dans ce domaine de vitesse, avec une grande précision, des expériences récentes indiquent que, dans le cas des ions lourds, le ralentissement se produit d'une façon qualitativement différente de celle des rayons α ou H. Cette différence a été remarquée par MM. J. Thibaud et A. Moussa, qui ont signalé un straggling très considérable des parcours des ions lourds [3], et elle a été mise en évidence par des clichés de Wilson obtenus par M. F. Joliot [4].

Il est donc indispensable, de mettre en évidence les phénomènes responsables des comportements différents des deux types d'ions étudiés. Nous verrons plus loin, qu'il est possible d'arriver à des formules de ralentissement pour les ions lourds, en tenant compte de la neutralisation rapide de ces particules, par la capture d'électrons. Ces formules, qui contiennent une constante supplémentaire γ, représentant la probabilité moyenne de capture, ont été signalées récemment par M. G. Beck et l'auteur [5]. Nous désirons discuter ici en détail les différents problèmes relatifs au processus de ralentissement des ions lourds et nous nous proposons en particulier d'établir d'une façon plus exacte la signification physique de la constante γ.

Nous verrons que la constante γ représente la probabilité des processus de capture non radiatifs. Ces mêmes processus ont déjà été discutés dans le cas du passage des particules α au travers d'une couche de matière [6, 7]. Bien qu'il s'agisse ici de phénomènes assez fréquents, leur influence sur le ralentissement des ions légers est négligeable : en effet, les électrons capturés par ces particules sont faiblement liés et seront, par conséquent, presque immédiatement arrachés à l'ion par l'une des collisions subséquentes avec une molécule de la matière traversée. Dans notre cas, au contraire, la plupart des électrons capturés sont si fortement liés à l'ion, qu'ils ne peuvent plus être arrachés et compenseront, par conséquent, presque entièrement la charge initiale de l'ion.

La neutralisation rapide de nos ions lourds a pour conséquence, qu'un tel ion n'est plus ralenti par ionisation jusqu'au repos, mais qu'il est capable de parcourir une distance considérable à grande vitesse, après avoir perdu la plus grande partie de sa charge initiale. Ainsi, une partie seulement du parcours sera décelable par une forte ionisation. Étant données les fluctuations considérables de la capture des électrons, le parcours ionisant présentera lui-même de fortes fluctuations. De même, la fraction d'énergie perdue par ionisation par l'ion, ne sera plus aussi nettement déterminée que dans le cas des particules α, mais présentera une distribution statistique.

2. **Charge initiale d'un ion lourd.** — La première question à discuter se rapporte au sort de la couche électronique d'un atome, dont le noyau est affecté par un choc ou par une rupture, telle celle du noyau d'uranium.

La solution exacte de ce problème étant inaccessible aux méthodes connues, nous nous contenterons de discuter les deux cas limites, où le changement de position du noyau se produit instantanément (cas *a*) et où ce changement peut être considéré comme adiabatique (cas *b*).

a. Le cas *a* est réalisé, si la vitesse nucléaire, après un choc ou après une rupture, est si grande, que le temps nécessaire pour traverser la couche électronique se trouve inférieur à la période des électrons atomiques. Ce cas est, par exemple, réalisé,

si un noyau d'un élément léger subit un choc par collision avec une particule α. Dans ce cas, les particules nucléaires s'envoleront sans entraîner avec elles aucun électron. La couche atomique restera, par inertie, sur place et ses électrons se disperseront ensuite dans toutes les directions, avec une distribution continue de vitesses. Pour obtenir cette distribution, nous n'avons qu'à développer la fonction propre initiale, $\varphi(\vec{r})$, en série de Fourier, suivant des ondes planes,

$$u_k = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{L^{\frac{3}{2}}},$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde de de Broglie :

$$\psi(\vec{r}, 0) = \varphi(r) = \sum_k c_k . u_k$$

et la fonction propre décrivant l'électron à n'importe quel temps subséquent sera

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_k c_k . u_k \, e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}.$$

Pour l'état fondamental 1 s,

$$\varphi(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\varkappa^3}{\pi}} \, e^{-\varkappa r},$$

$\varkappa = 1/b$ = rayon de Bohr réciproque, nous obtenons facilement

$$c_k = \frac{8\pi\varkappa\sqrt{\frac{\varkappa^3}{\pi}}}{(\varkappa^2 + k^2)^2} \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}}, \tag{1}$$

et le nombre d'électrons compris dans l'intervalle dk sera

$$dz = \text{const.} \frac{\varkappa^5 k^2}{(\varkappa^2 + k^2)^4} dk. \tag{2}$$

Pour un électron 2 s, nous obtenons

$$dz = \text{const.} \frac{\left(\frac{\varkappa}{2}\right)^9 k^2}{\left(\frac{\varkappa^2}{4} + k^2\right)^6} dk.$$

La distribution dz/dk représentée par (2) est donnée par la figure 1. Elle représente un spectre d'énergies continu, s'étendant entre zéro et une énergie de l'ordre de l'énergie de liaison de l'électron en question. Les énergies que reçoivent ainsi les électrons atomiques des atomes légers seront donc trop faibles pour être facilement observées. Cependant, ces énergies peuvent, dans le cas d'éléments lourds, s'élever jusqu'à 100 000 eV.

b. Dans le cas *b* les noyaux se déplacent très lentement, emportant avec eux les électrons atomiques. Dans le cas d'une rupture symétrique d'un noyau, la répartition des électrons sur les deux atomes résultant de la rupture peut être obtenue à partir du schéma de Hund [8], reproduit dans la figure 2.

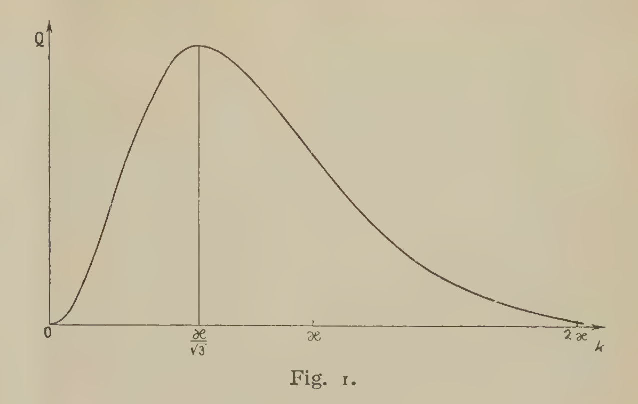


Fig. 1.

c. Il reste à chercher lequel des deux cas se trouve réalisé lors de la rupture d'un noyau d'uranium. Si nous considérons, par exemple, la rupture (l'un des cas de rupture les plus dissymétriques) :

$$^{92}U + {^0n} \rightarrow {^{35}Br} + {^{57}La},$$

le noyau de brome prend la vitesse $v_0 \sim 2 \cdot 10^9$ cm/sec, tandis que pour le lanthane $v_0 \sim 1 \cdot 10^9$ cm/sec. Le temps réciproque, pendant lequel le noyau de brome

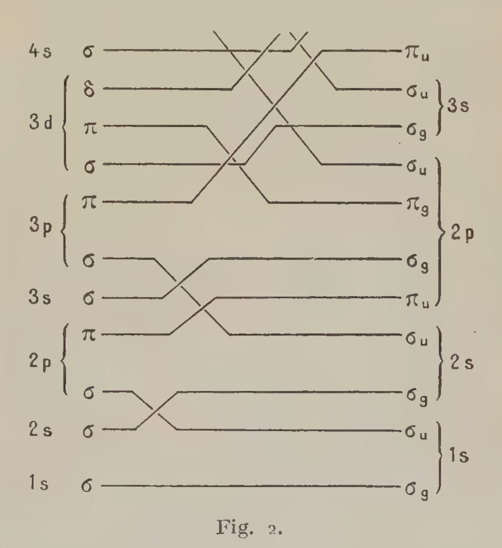


Fig. 2.

traverse la couche K de l'uranium est donc de l'ordre $3 \cdot 10^{19}$ sec^{-1}, ce qui est du même ordre de grandeur que la fréquence d'un électron K, $\nu \sim 1 \cdot 10^{19}$ sec^{-1}. La probabilité, que l'ion brome emporte un électron de la couche K de l'uranium, sera donc comparable à celle que cet électron soit libéré pendant le processus de la rupture et s'envole avec une distribution d'énergies du type de la figure 1.

Pour les couches électroniques plus extérieures de l'uranium, les conditions se rapprochent de plus en plus du cas *a*. Nous devons donc nous attendre,

à ce que la charge initiale Z_0 de l'ion brome soit très élevé, voisine de sa charge nucléaire, sans doute comprise entre $Z = 35$ et $Z = 30$. Toutefois nous devons nous rendre compte, que même cette grandeur pourra présenter des fluctuations de plusieurs unités.

Le second produit de rupture de l'uranium, le plus lourd (^{57}La) emportera en général un nombre plus élevé d'électrons des couches de l'uranium, puisque sa vitesse initiale est inférieure à celle du brome. Cependant, étant donné que l'énergie initiale du ^{57}La n'est que la moitié de celle du brome, nous pouvons supposer que le parcours ionisant subséquent de l'ion plus lourd sera considérablement inférieur à celui de la composante plus légère. Les considérations subséquentes se rapporteront donc en premier lieu à l'ion de brome.

3. **Capture radiative d'électrons.** — Pour déterminer le nombre d'électrons capturés par un processus radiatif par un ion de brome traversant avec la vitesse v_0 une couche de matière, nous introduirons un système de coordonnées dans lequel notre ion se trouvera au repos. Ainsi, nous pourrons considérer les électrons de la matière, dont la densité par centimètre cube est $\rho = Z'.N$ (N = nombre d'atomes par centimètre cube, Z' nombre d'électrons par atome), comme un courant d'électrons libres, passant avec la vitesse v_0 sur notre ion.

Puisqu'il s'agit d'un phénomène non relativiste, le temps de capture (Abklingzeit) peut être exprimé par les éléments de matrice des coordonnées

$$\frac{1}{\tau} = \frac{64\pi^4\nu^3e^2}{3hc^3}\{|x_{kf}|^2 + |y_{kf}|^2 + |z_{kf}|^2\} \qquad (3)$$

avec $$h.\nu = E_k - E_f,$$

x_{kf}, etc. sont les éléments de matrice, correspondants à une transition de l'état initial $E_k = \frac{Mv_0^2}{2}$ à un état final E_f de l'atome de brome. Si nous supposons que le courant des électrons, $\rho.v_0$, a la direction de l'axe z, nous concluons immédiatement que seule la composante z des éléments de matrice est différente de zéro, c'est-à-dire que la radiation émise peut être attribuée à un dipôle de direction z. Pour le calcul des éléments de matrice, nous pouvons utiliser les formules données par Gordon [9].

Nous exprimons tout d'abord l'onde plane, décrivant les électrons incidents, en série de Rayleigh-Gordon

$$\sqrt{\rho}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{k}\sum i^l(2l+1)\,e^{-i\sigma_l}\chi_l(r)P_l(\cos\vartheta) \quad (^1)$$

et nous calculons toutes les transitions possibles de cette onde, vers un état donné de l'atome de brome, compatibles avec les règles de sélection $m = m' = 0$, $l' = l \pm 1$:

$$|z_{kf}|^2 = \frac{\rho.2\pi^2}{\varkappa^2(2l+1)} \times \left|(l+1)\,e^{-i\sigma_{l+1}}C^{n_r,l+1}_{n'_r,l} + l\,e^{-i\sigma_{l-1}}C^{n_r,l-1}_{n'_r,l}\right|^2 \qquad (4)$$

avec

$$C^{n_r,l}_{n'_r,l-1} = \frac{(-1)^{n'_r}.i}{8k^{\frac{3}{2}}(2l-1)!} \times \sqrt{\frac{(n'+l-1)!}{(n'-l)!}\frac{2\prod_{s=1}^{l}\left(s^2+\frac{1}{(kb)^2}\right)}{\operatorname{sh}\frac{\pi}{kb}}}$$
$$\times e^{\frac{1}{kb}\left(\frac{\pi}{2}-2\operatorname{arctg}\frac{k}{\varkappa}\right)}.\left(\frac{4k\varkappa}{k^2+\varkappa^2}\right)^{l+1}.u^{n'_r-1}$$
$$\times\left\{F\left(l+1-\frac{i}{kb}, -n'_r, 2l, 1-\frac{1}{u^2}\right) - u^2F\left(l-1-\frac{i}{kb}, -n'_r, 2l, 1-\frac{1}{u^2}\right)\right\}$$

$$C^{n_r,l-1}_{n'_r,l} = \frac{(-1)^{n'_r+1}}{8k^{\frac{3}{2}}(2l-1)!} \times \sqrt{\frac{(n'+l)!}{(n'-l-1)!}\frac{2\prod_{s=1}^{l-1}\left(s^2+\frac{1}{(kb)^2}\right)}{\operatorname{sh}\frac{\pi}{kb}}}$$
$$\times e^{\frac{i}{kb}\left(\frac{\pi}{2}-2\operatorname{arctg}\frac{k}{\varkappa}\right)}.\left(\frac{4k\varkappa}{k^2+\varkappa^2}\right)^{l+1}.u^{n'_r}$$
$$\times\left\{F\left(l-\frac{i}{kb}, -n'_r, 2l, 1-\frac{1}{u^2}\right) - u^2F\left(l-\frac{i}{kb}, -n'_r-2, 2l, 1-\frac{1}{u^2}\right)\right\},$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2Zme^2}, \qquad \varkappa = \frac{1}{b(l+1+n'_r)} = \frac{1}{bn'},$$

$$k = \frac{2\pi}{h}mv, \qquad n_r = \frac{i}{kb} - l - 1,$$

$$u = e^{2i\operatorname{arctg}\frac{k}{\varkappa}}.$$

L'évaluation numérique de (3) et (4) pour la capture radiative dans l'air, $\rho \simeq 2.10^{20}$ cm^{-3}, $v_0 = 2.10^9$ cm/sec, conduit aux valeurs contenues dans le Tableau I.

TABLEAU I.

État final.	$\frac{1}{\gamma} = \tau.10^9$ sec.
1 s	1
2 s	22
2 p	14
3 s	110
3 p	80
...	...

Nous concluons de ces valeurs, que les processus radiatifs ne peuvent contribuer considérablement

(1) Les notations sont celles de G. Beck, dans *Frank-Mises : Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, Bd. II, Braunschweig, 1935, p. 1037.

à une capture d'un électron pendant le trajet de l'ion considéré, excepté la transition vers l'état ɪ *s*. Toutefois nous notons que, dans le cas d'un ion lourd, les processus radiatifs peuvent atteindre un ordre de grandeur voisin de celui des processus non radiatifs, ce qui n'est jamais le cas pour les ions légers.

4. **Capture non radiative.** — Nous envisagerons maintenant le cas dans lequel un électron incident est capturé en transmettant l'énergie ainsi libérée à une seconde particule voisine. Cette seconde particule peut être ou bien un second électron de la molécule rencontrée par l'ion considéré, ou bien un noyau de la même molécule. Oppenheimer [7] estime que, dans le cas des particules α, ce sont principalement les noyaux qui emportent l'énergie libérée par la capture. Cependant, la méthode de Oppenheimer n'est pas directement applicable à notre cas, si nous remplaçons la particule α par un noyau d'une charge aussi élevée que celle du brome, et nous verrons que les conclusions de Oppenheimer seront quelque peu modifiées par nos calculs.

Nous considérons tout d'abord un électron incident avec la vitesse v_0 dans le champ du noyau du brome. Toutefois, pour arriver à des formules maniables, nous sommes obligé de négliger la diffusion de nos électrons par le champ de Coulomb et de les décrire par une onde plane, Il est connu que cette approximation est admissible qualitativement, mais qu'elle peut déjà introduire une erreur d'un facteur numérique de l'ordre unité. Ensuite, nous tenons compte du fait que chaque électron se trouve dans le voisinage d'une autre particule (noyau ou second électron) avec laquelle il est couplé par des forces coulombiennes. La fonction d'onde initiale peut donc être écrite

$$\psi_1 = \sqrt{N}\sqrt{\frac{\varkappa_1^3}{\pi}}\, e^{i\left(\vec{K}\vec{r}_1 + \vec{k}\vec{r}_2\right) - \varkappa_1\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}, \qquad (5)$$

où $\varkappa_1$ est la distance réciproque moyenne entre les deux particules, M la masse de la seconde particule, $\vec{k}$ et $\vec{K}$ les deux vecteurs d'ondes. S'il s'agit de deux électrons, nous devons poser $m = M$, $\vec{k} = \vec{K}$.

L'énergie de perturbation est

$$V = \frac{Z'e^2}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|},$$

avec $Z' = 1$ pour deux électrons et $Z' = 7$ si la seconde particule est, dans l'air, un noyau d'azote.

L'état final sera donné par la fonction d'onde

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{\pi M K_1}{h^2}}\,\varphi\left(\vec{r}_2\right)\, e^{i\vec{K}_1\vec{r}_1}, \qquad (6)$$

qui indique que l'électron est capturé dans un état $\varphi\left(\vec{r}_2\right)$, tandis que la seconde particule s'envole avec un vecteur d'ondes $\vec{K}_1$, dont la grandeur est déterminée par la conservation d'énergie

$$K_1 = \frac{2\pi M v}{h}; \qquad \frac{M v_1^2}{2} - E_2 = \frac{(M+m)v^2}{2} - E_1,$$

$E_1 =$ énergie de liaison de l'électron dans l'atome initial,
$E_2 =$ énergie de liaison dans l'état de capture.

Avec ces notations, la probabilité de capture est donnée par

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \sum \frac{4\pi^2}{h}\left|\int \psi_1^* V \psi_2 \, d\tau\right|^2, \qquad (7)$$

où Σ indique la sommation sur toutes les directions du vecteur $\vec{K}_1$.

Introduisant les expressions (5) et (6), l'intégrale de (7) peut être écrite

$$V_{12} = Z'.e^2\sqrt{N\frac{\varkappa_1^3}{\pi}\,\frac{\pi M K_1}{h^2}}\iint e^{i\left\{\left(\vec{K}_1 - \vec{K}\right)\vec{r}_1 - \vec{k}\vec{r}_2\right\}}$$
$$\times \frac{e^{-\varkappa_1\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}.\varphi\left(\vec{r}_2\right)\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (8)$$

Cette intégrale peut être rigoureusement évaluée de la façon suivante :

Nous introduisons les séries de Fourier

$$\frac{e^{-\varkappa_1\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right)}}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} = \iiint \frac{4\pi}{\varkappa_1^2 + k'^2}\,\frac{e^{i\vec{k}'\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right)}}{8\pi^3}\, dk'_x\, dk'_y\, dk'_z,$$

$$\varphi\left(\vec{r}_2\right) = \iiint c_{k''}\,\frac{e^{i\vec{k}''\vec{r}_2}}{8\pi^3}\, dk''_x\, dk''_y\, dk''_z$$

et nous obtenons pour (8)

$$V_{12} = Z'.e^2\sqrt{N\frac{\varkappa_1^3}{\pi}\,\frac{\pi M K_1}{h^2}}\int\frac{dk'}{8\pi^3}\int\frac{dk''}{8\pi^3}\iint c_{k''}\frac{4\pi}{\varkappa_1^2 + k'^2}$$
$$\times e^{i\left\{\left(\vec{K}_1 - \vec{K} + \vec{k}'\right)\vec{r}_1 - \left(\vec{k} + \vec{k}' - \vec{k}''\right)\vec{r}_2\right\}}\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

ce qui conduit d'après le théorème de Fourier à

$$V_{12} = Z'e^2\sqrt{N\frac{\varkappa_1^3}{\pi}\,\frac{\pi M K_1}{h^2}}.c_{k''}.\frac{4\pi}{\varkappa_1^2 + k'^2}.\frac{(2\pi)^6}{64\pi^6}$$

avec

$$\vec{k}' = -\left(\vec{K}_1 - \vec{K}\right); \qquad \vec{k}'' = -\left(\vec{K}_1 - \vec{K} - \vec{k}\right).$$

Si, par exemple, l'électron est capturé dans l'état ɪ *s*, $c_{k''}$ est donné par (1),

$$V_{12} = Z'.e^2\sqrt{N.\frac{\pi M K_1}{h^2}}.\sqrt{\frac{\varkappa_1^3.\varkappa_2^3}{\pi^2}}$$
$$\times \frac{4\pi}{\varkappa_1^2 + \left(\vec{K}_1 - \vec{K}\right)^2}.\frac{8\pi\varkappa_2}{\left\{\varkappa_2^2 + \left(\vec{K}_1 - \vec{K} - \vec{k}\right)^2\right\}^2}. \qquad (9)$$

Si nous posons encore

$$\left(\vec{K}_1 - \vec{K}\right)^2 = K_1^2 + K^2 - 2K_1.K\cos\vartheta,$$
$$\left(\vec{K}_1 - \vec{K} - \vec{k}\right)^2 = K_1^2 + (K+k)^2 - 2K_1(K+k)\cos\vartheta,$$

nous obtenons immédiatement pour (7)

$$\gamma = \frac{4\pi^2}{h^3} Z'^2 . e^4 . N\pi M K_1 \frac{\varkappa_1^3 \varkappa_2^5 . Z^{10} . \pi^4}{\pi^2}$$
$$\int_{-1}^{+1} \frac{2\pi\, d\cos\vartheta}{(\varkappa_1^2+K^2+K_1^2-2K_1K\cos\vartheta)^2[\varkappa_2^2+(K+k)^2+K_1^2-2K_1(K+k)\cos\vartheta]^4}. \quad (10)$$

L'expression (10) contient la solution de notre problème. Elle peut être évaluée aussi bien dans le cas où le vecteur $\vec{K}$ se rapporte à une particule nucléaire que pour celui où un second électron du type Auger se trouve émis.

Il est facile de montrer que la masse M n'entre pas dans l'expression résultant de (10), et nous obtenons des résultats analogues pour les deux cas. A part quelques facteurs numériques, la seule différence essentielle se trouve être que, dans le cas où l'énergie libérée par la capture est transférée sur un noyau, la probabilité (10) est proportionnelle à Z'^2, puisque le couplage entre noyau et électron est plus fort qu'entre deux électrons. Cette différence est, cependant, en partie compensée par le fait, que chaque électron est couplé à un seul noyau, mais à $Z' - 1$ électrons, et que la distance entre le noyau et l'électron, au moment de la capture, se trouve considérablement agrandie par l'influence du champ de l'ion lourd. Les probabilités de capture par les deux types de processus seront donc à peu près du même ordre de grandeur.

Cependant, les détails du processus de capture du premier type présentent peu d'intérêt pour nous, même s'ils se trouvaient un peu plus probables que les autres, parce que la petite accélération d'un noyau par une capture ne semble guère observable. C'est pourquoi nous nous contenterons ici de discuter en détail le cas où un second électron est émis lors de la capture, et nous verrons que l'ordre de grandeur de la probabilité de ces processus est en accord avec les observations obtenues jusqu'ici.

Nous posons donc

$$M = m, \qquad \vec{K} = \vec{k}, \qquad \vec{K}_1 = \vec{k}_1,$$
$$k_1^2 = 2k^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - 2E_1) = 2k^2 + \varkappa_2^2 - 2\varkappa_1^2$$

et nous obtenons, au lieu de (10), avec $Z' = 1$

$$\gamma = 2(8\pi)^3 \left(\frac{2\pi e^2}{hc}\right)^2 \frac{2\pi mc^2}{h} N k_1 \varkappa_1^3 \varkappa_2^5$$
$$\int_{-1}^{+1} \frac{d\cos\vartheta}{(\varkappa_1^2+k^2+k_1^2-2kk_1\cos\vartheta)^2(\varkappa_2^2+4k^2+k_1^2-4kk_1\cos\vartheta)^4}. \quad (11)$$

De la même façon nous pouvons obtenir la probabilité pour les transitions de capture vers un état $2s$, etc. du brome.

Pour calculer à partir de nos formules la période de capture pour le passage de notre ion dans l'air, nous introduirons dans (11) les valeurs numériques

$$\varkappa_1 = 1.10^9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{ou} \quad \varkappa_1 = 1{,}4.10^8 \text{ cm}^{-1},$$

selon le cas où ces électrons proviennent de la couche K ou de la couche L de l'azote (ou de l'oxygène) de l'air. Cependant, pour arriver aux valeurs numériques de $\gamma = \frac{1}{\tau}$, nous devons nous rappeler, que (10) et (11) ne se rapportent qu'à une paire de particules par atome. Par conséquent, les valeurs résultant de nos formules doivent encore être multipliées par le nombre de possibilités dues au différentes combinaisons des électrons agissants, à savoir par 30 pour les électrons $LL + LK$ et par 2 pour les électrons KK des atomes de l'air.

Le résultat du calcul numérique est donné dans le Tableau II.

Tableau II.

État initial.	État final.	$\tau = \frac{1}{\gamma}$.
N_K	Br_K	5.10^{-9} sec
N_K	Br_L	1.10^{-10} sec
N_L	Br_K	1.10^{-7} sec
N_L	Br_L	$1{,}6.10^{-9}$ sec

Nos formules permettent également l'application à la capture des électrons par une particule α, si l'énergie libérée est transmise à un second électron. Pour une vitesse $v_0 = 2.10^9$ cm/sec nous obtenons dans l'air :

Tableau III.

État initial.	État final.	$\tau = \frac{1}{\gamma}$.
N_K	He_K^+	2.10^{-10} sec
N_L	He_K^+	5.10^{-10} sec

D'après (11) la probabilité de capture varie fortement avec la vitesse, avec une puissance de v comprise entre v^0, pour des petites vitesses, et v^{11}, pour des vitesses très élevées.

5. **Discussion.** — Les valeurs du Tableau III montrent que nos processus peuvent rendre compte également de l'ordre de grandeur des observations de Rutherford [6] pour la capture des électrons par des particules α. Ce résultat n'est pas en accord avec les estimations faites par Oppenheimer, d'après les calculs de Fowler. La précision de nos formules ne permet pas, cependant, d'exclure la possibilité, que les processus de capture, considérés par Oppenheimer, avec transfert de l'énergie libérée sur une particule nucléaire, soient aussi importants ou même un peu plus probables que les processus discutés ici.

De même, nous verrons plus bas, que les valeurs du Tableau II, bien qu'elles ne puissent pas être considérées comme très précises en vue de nos hypothèses schématiques, sont de l'ordre de grandeur correct, demandé par les expériences. Le Tableau II indique que ce sont principalement les électrons K, des atomes de l'air, qui sont capturés par un ion

lourd, par suite du fait, que pour ces électrons le couplage est plus fort que pour les électrons extérieurs. Ces électrons étant principalement capturés dans un état excité de l'ion lourd, la radiation caractéristique des ions lourds devrait être observable.

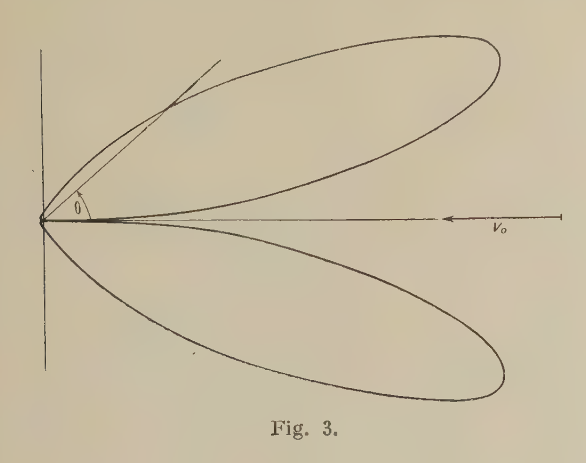


Fig. 3.

Nos formules permettent également d'obtenir la distribution angulaire des électrons émis par le processus de capture, la distribution angulaire étant

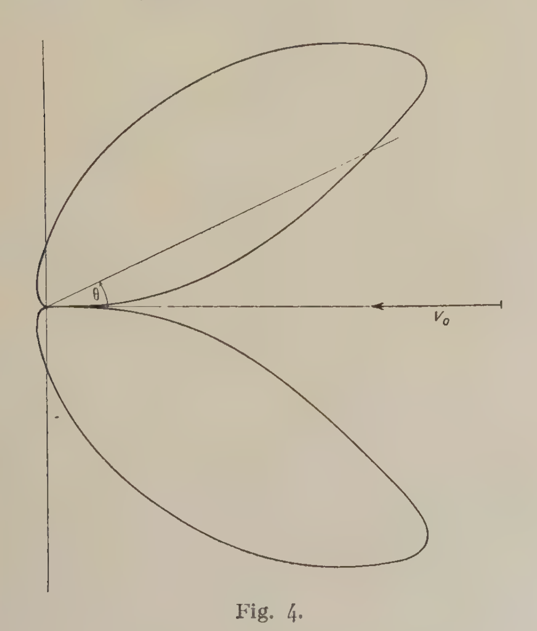


Fig. 4.

directement donnée par l'expression comprise sous l'intégrale de (11) en fonction de ϑ. Cependant, nous devons nous rappeler que nos calculs se rapportent au système de coordonnées, dans lequel l'ion lourd se trouve au repos. L'angle Θ du système de l'observateur s'exprime en fonction de ϑ par la relation

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{\sin\vartheta}{\cos\vartheta - \frac{k}{k_1}}.$$

La distribution angulaire en fonction de Θ est donnée sur la figure 3 pour le cas d'une particule α et sur la figure 4 pour un ion de brome. Nous observons, en particulier, que ces électrons sont principalement émis sous petit angle dans la direction opposée à celle de l'ion incident, ce qui permet de les distinguer des électrons projetés par choc, élastique. L'énergie de ces électrons est de 230 eV pour le cas d'une particule α, ce qui rend l'observation extrêmement difficile. Dans le cas d'un ion lourd, tel que celui du brome, l'énergie peut atteindre dans le cas le plus favorable 10 000 eV et pourrait être observée sur un cliché de Wilson.

6. **Les formules de ralentissement.** — Nous considérerons maintenant l'influence de la capture d'électrons sur les formules de ralentissement d'un ion lourd. La théorie de Bohr [10] et de Bethe [11] permet de calculer le ralentissement d'une particule de charge constante par ionisation, mais elle conduit, en général, à une loi assez compliquée, qui se réduit à la loi de Geiger pour un domaine de vitesses comprises entre 1 et $2 . 10^9$ cm/sec,

$$\mathrm{d}R = 3\,\frac{M}{Z^2}\,C . v^2\,\mathrm{d}v, \tag{12}$$

avec $C \sim 10^{-27}$ sec³/cm² et $M =$ poids atomique de l'ion. Étant donné le fait que nos ions lourds ont des vitesses appartenant à ce domaine, nous pouvons baser nos calculs sur (12) avec une précision suffisante. Pour tenir compte de la capture d'électrons, nous devons poser

$$Z = Z_0\,\mathrm{e}^{-\gamma t}, \tag{13}$$

où γ est une valeur moyenne des probabilités calculées dans le Tableau II. En introduisant (13) dans (12) et en observant que $\mathrm{d}R = v . \mathrm{d}t$, nous arrivons aux relations

$$\mathrm{d}R = 3\,\frac{M}{Z_0^2}\,C\,\mathrm{e}^{2\gamma t}\,v^2\,\mathrm{d}v = v\,\mathrm{d}t, \tag{14}$$

dont l'intégration nous fournit immédiatement les formules de ralentissement.

La seconde égalité de (14) nous donne immédiatement la vitesse en fonction du temps, et, en exprimant ensuite $e^{2\gamma t}$ en fonction de v, nous arrivons à une équation différentielle entre R et v. Nous devons distinguer les deux cas

$$\frac{v_0}{3\gamma R_0} \lesseqgtr 1,$$

où v_0 est la vitesse initiale de notre ion et

$$R_0 = \frac{M}{Z_0^2}\,C\,v_0^3 \tag{15}$$

désigne le parcours d'après la loi de Geiger pour $\gamma = 0$.

a) $\frac{v_0}{3\gamma R_0} \geq 1$ (faible capture).

L'intégration de la seconde partie de (14) fournit alors

$$v^2 = \frac{v_0^3}{3\gamma R_0} (e^{-2\gamma t} - e^{-2\gamma t_0}),$$

où t_0 est le temps après lequel l'ion est ralenti jusqu'au repos. t_0 peut être exprimé par la vitesse initiale et R_0

$$v_0^2 = \frac{v_0^3}{3\gamma R_0} (1 - e^{-2\gamma t_0}),$$

de telle sorte que

$$v^2 = \frac{v_0^3}{3\gamma R_0} e^{-2\gamma t} - V^2, \tag{16}$$

avec l'abréviation

$$V^2 = v_0^2 \left(\frac{v_0}{3\gamma R_0} - 1\right). \tag{17}$$

D'après (14), (16) et (17)

$$dR = \frac{1}{\gamma} \frac{v^2 dv}{v^2 + V^2}, \tag{18}$$

et, par intégration, entre $v = v_0$ et $v = 0$,

$$R = \frac{V}{\gamma} \left(\frac{v_0}{V} - \text{arctg} \frac{v_0}{V}\right). \tag{19}$$

Pour $\gamma \to 0$ (19) se réduit à la loi de Geiger (15); pour des valeurs plus grandes de γ, R augmente par rapport à R_0 et atteint la valeur $3R_0$ si $\gamma = \frac{v_0}{3R_0}$.

b) $\frac{v_0}{3\gamma R_0} \leq 1$ (capture rapide).

Dans ce cas (14) conduit d'abord à

$$v^2 - v_g^2 = \frac{v_0^3}{3\gamma R_0} e^{-2\gamma t}, \tag{20}$$

c'est-à-dire que notre ion n'est plus ralenti jusqu'au repos, mais tend, pour $t \to \infty$, vers une vitesse limite v_g, qui peut être exprimée en fonction de la vitesse initiale

$$v_g^2 = v_0^2 \left(1 - \frac{v_0}{3\gamma R_0}\right). \tag{21}$$

Pour le parcours, il résulte de (14) et (20)

$$dR = \frac{1}{\gamma} \frac{v^2 dv}{v^2 - v_g^2}, \tag{22}$$

$$R = \int_{v_0}^{v_g} dR \to \infty. \tag{23}$$

Cette formule signifie que notre ion perd très vite sa charge entière par capture, avant qu'il soit ralenti jusqu'au repos, et qu'il s'envole ensuite, sans ionisation sensible, à l'infini avec la vitesse v_g donnée par (21).

Pour illustrer les formules (19) et (23), nous avons tracé sur la figure 5 le parcours $x(t)/R_0$ en fonction du temps, pour différentes valeurs de γ.

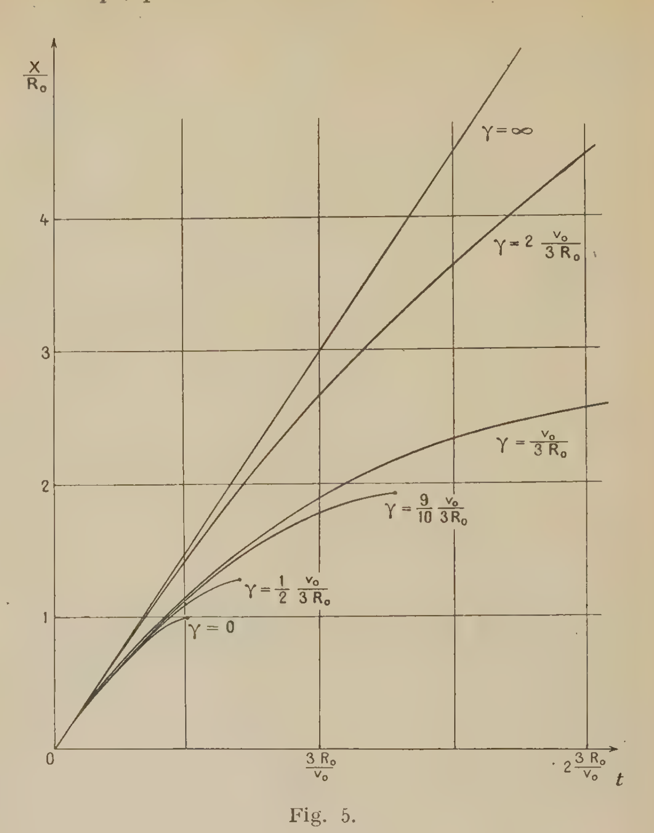


Fig. 5.

Nos formules (18) et (22) nous permettent immédiatement de déterminer l'ionisation linéaire dE/dx en fonction de la vitesse

$$\frac{dE}{dx} = \frac{M\gamma}{v} (v^2 + V^2), \tag{24a}$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{M\gamma}{v} (v^2 - v_g^2). \tag{24b}$$

Le sens de ces formules est, cependant, mieux visible, si nous représentons $\frac{dE}{dx}$ en fonction du parcours $x(t)$, comme nous l'avons fait sur la figure 6. Pour des petites valeurs de $\gamma (0 < \gamma < v_0/6R_0)$, l'ionisation augmente avec la distance x et tend vers l'infini sur la fin du parcours, comme d'après les formules connues. Si γ est compris entre $v_0/6\,R_0$ et $v_0/3\,R_0$, l'ionisation diminue d'abord, atteint un minimum et augmente vers la fin du parcours, lorsque la particule est ralentie jusqu'au repos. Nous obtenons un comportement différent, si $\gamma > v_0/3\,R_0$. Dans ce cas, l'ion n'est plus ralenti jusqu'au repos et l'ionisation diminue progressivement avec le parcours et tend vers zéro.

Il convient ici de définir ce que l'on appellera le parcours ionisant, de telle sorte qu'il mesure la partie de la trajectoire, sur laquelle l'ionisation est

supérieure à une valeur donnée, disons supérieure à celle produite par une charge $Z = q$. Pour déterminer le parcours ionisant $R_i(q)$, nous devons

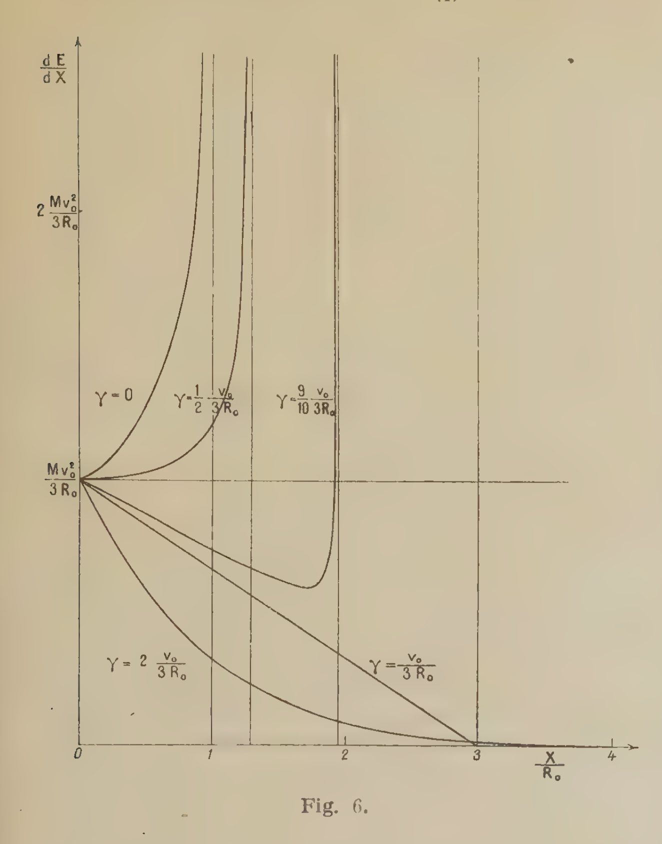


Fig. 6.

intégrer (22) de v_0 jusqu'à une vitesse v_i, pour laquelle $Z = q$,

$$v_i^2 = v_0^2 \left\{ 1 - \frac{v_0}{3\gamma R_0}\left(1 - \frac{q^2}{Z_0^2}\right) \right\},$$

et nous obtenons

$$R_i = \frac{1}{\gamma}\left\{ v_0 - v_i + \frac{1}{2} v_g \ln \frac{(v_0 - v_g)(v_i + v_g)}{(v_0 + v_g)(v_i - v_g)} \right\},$$

ce que donne, avec une approximation suffisante,

$$R_i(q) = \frac{1}{\gamma}\left\{ v_0 - v_g + v_g \ln \frac{2 v_g Z_0}{(v_0 + v_g) q} \right\}. \qquad (25)$$

La figure 7 représente le parcours ionisant en fonction de γ pour plusieurs valeurs de q.

7. Discussion des formules de ralentissement. — Pour appliquer les formules du paragraphe 6 au passage des ions lourds au travers d'une couche de matière, nous devons tout d'abord tenir compte du fait qu'en réalité un ion de grande vitesse ne peut jamais être neutralisé entièrement, puisque les électrons extérieurs d'un atome peuvent aisément être arrachés par des collisions subséquentes à une capture. Nos formules seront donc seulement valables, jusqu'à ce que l'ion lourd ait atteint une certaine charge, disons q, qui sera maintenue comme équilibre entre des processus de capture et d'arrachement. Il est difficile de calculer la grandeur q, mais nous pouvons supposer que cette charge comprendra seulement une partie des sept électrons extérieurs du brome. Notre ion lourd ne s'envolera donc pas vers l'infini, sans charge, mais il poursuivra sa trajectoire, après avoir atteint la charge q, faiblement ionisante. Nous remarquons qu'un ion d'une énergie de 60 MeV et d'une masse $M = 80$, même avec une charge aussi élevée que $Z = 7$, peut parcourir 5 cm d'air.

Il est évident que le cas a du paragraphe 6 est réalisé pour des ions légers : pour des particules α ou H, nous devons poser $\gamma = 0$. Il semble, au contraire, que pour les ions lourds c'est le cas b qui se présente.

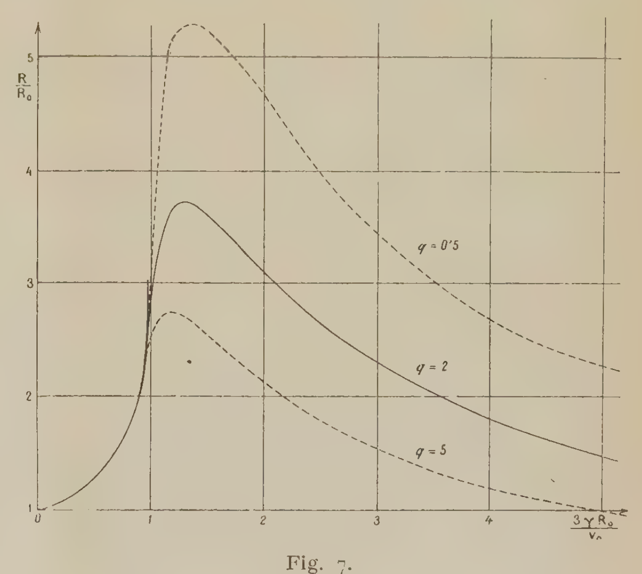


Fig. 7.

Le premier argument que nous pouvons invoquer est l'aspect du cliché de Wilson, obtenu par M. F. Joliot [4]. Il semblerait, d'après ce cliché, que la densité d'ionisation diminue progressivement le long du parcours, ce qui, d'après la figure 6, indique que $\gamma > \frac{v_0}{3R_0}$. Dans le cas contraire, la fin du parcours devrait être très nettement marquée par une ionisation très forte.

Le second argument en faveur de notre hypothèse peut être tiré du fait que les déterminations d'énergie par ionisation conduisent en général à des valeurs considérablement inférieures à celles obtenues à partir des défauts de masse [12], même si nous tenons compte de la possibilité qu'une partie de l'énergie de rupture soit utilisée pour exciter les noyaux formés.

La valeur

$$\gamma = 2.10^9 \text{ sec}^{-1} = 2\frac{v_0}{3R_0}$$

semble représenter les observations d'une façon satisfaisante, si nous posons, pour l'ion brome, $v_0 = 2.10^9$ cm/sec, $R_0 = 0{,}64$ cm. Cette valeur est compatible avec les valeurs théoriques du Tableau II. Elle signifie, d'après (21), que l'ion lourd perd par ionisation à peu près 50 pour 100 de son énergie initiale (qui est ainsi réduit de 150 à 75 MeV). D'après la figure 7, le parcours ionisant de l'ion lourd sera inférieur à 2 cm d'air, si, comme nous le devons supposer, la charge q est supérieure à 2. Ce parcours est en accord avec les valeurs signalées par MM. Thibaud et Moussa [1] et par M. Frisch [2]. D'autre part, notre mécanisme permet de comprendre qu'il soit possible de recueillir, cependant, des noyaux activés encore à 3 cm de la source [4], après avoir parcouru une partie du parcours sans ou avec faible ionisation.

On pourrait faire l'objection que parfois des énergies d'ionisation supérieures à 80 MeV ont été enregistrées. Nous devons, cependant, tenir compte du fait que les valeurs calculées ici sont des valeurs moyennes, et que nous devons nous attendre à des fluctuations considérables (§ 8).

Quant aux ions lourds tels que le lanthane, nous ne disposons actuellement pas de données expérimentales. Avec $v_0 = 1.10^9$ cm/sec, $M \simeq 160$, $Z_0 \sim 40$, nous obtenons

$$R_0 = 0{,}1 \text{ cm}, \qquad \gamma_{\text{crit.}} = \frac{v_0}{3R_0} = 3.10^9 \text{ sec}^{-1}.$$

Nous ne pouvons pas dire si le cas a ou b est réalisé, puisque d'après (10) et (11) γ augmente pour des petites vitesses. Cependant, il est probable, que le parcours ionisant de ces particules soit voisin à $3.R_0 = 0{,}3$ cm.

8. **Les fluctuations.** — Nous laisserons de côté les fluctuations provenant du caractère statistique des processus d'ionisation (straggling), qui sont insignifiantes en comparaison de celles dues aux fluctuations de la charge des ions lourds.

En premier lieu, comme nous l'avons indiqué plus haut, la charge initiale Z_0 de l'ion est elle-même une grandeur aléatoire. Il est difficile d'estimer théoriquement les fluctuations de Z_0, mais, même si nous admettons que Z_0 puisse varier entre les valeurs 35 et 25, $Z_0 = 30 \pm 5$, nous concluons de nos formules que les fluctuations du parcours ionisant (25) ne dépasseront guère $\pm$ 10 pour 100.

Les fluctuations les plus importantes proviennent, cependant, du caractère aléatoire de la capture. En admettant la loi (13), nous pouvons facilement calculer la probabilité $W_Z(t)$ qui indique la probabilité pour qu'au moment t notre ion ait la charge Z,

$$W_Z(t) = \binom{Z_0}{Z} (1 - e^{-\gamma t})^{Z_0 - Z} \, e^{-Z\gamma t}. \tag{26}$$

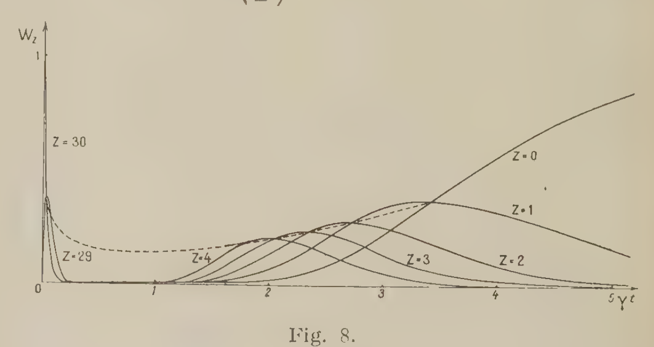


Fig. 8.

La figure 8 indique les valeurs $W_Z(t)$ en fonction de t. On voit facilement que, pour de petites valeurs de t, et, par conséquent, au début du parcours, la charge de l'ion sera très exactement définie, de telle sorte qu'à chaque instant ou à chaque position ne correspond qu'un petit intervalle de charges possibles. Au contraire, il existe une probabilité considérable que l'ion soit rencontré avec une charge peu élevée, disons $Z = 4$, à n'importe quelle distance comprise entre 11 et 18 mm de la source.

Pour estimer l'ordre de grandeur des fluctuations à attendre, nous observerons que, d'après (26) et d'après la figure 8, la neutralisation de la charge de l'ion varie, comme si la valeur γ de (13) présentait des fluctuations de $\pm$ 30 pour 100. La figure 7 et l'équation (20) nous apprennent, qu'en ce cas R_i et l'énergie perdue par ionisation ne seront également déterminés par nos formules qu'à $\pm$ 30 pour 100 près.

L'auteur désire exprimer toute sa gratitude à M. J. Thibaud, Directeur de l'Institut de Physique atomique, pour la permission de travailler dans son laboratoire et pour lui avoir posé le problème de ce travail. Il remercie également M. G. Beck pour ses conseils et encouragements au cours du travail.

Manuscrit reçu le 30 juillet 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Thibaud et A. Moussa, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 652 et 744.
[2] O. Frisch, *Nature*, 1939, **143**, p. 276.
[3] J. Thibaud et A. Moussa, *Rev. scient.*, 1939, n° **3**, p. 182; *J. de Physique*, 1939, **X**, p. 388.
[4] F. Joliot, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 341 et 647.
[5] G. Beck et P. Havas, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 1643.
[6] E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1924, **47**, p. 277.
[7] J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.*, 1928, **31**, p. 349.
[8] F. Hund, *Zeit. für Phys.*, 1930, **63**, p. 728.
[9] W. Gordon, *Ann. der Physik*, 1929, **2**, p. 1052.
[10] N. Bohr, *Phil. Mag.*, 1915, **30**, p. 581.
[11] H. Bethe, *Ann. der Physik*, 1930, **5**, p. 325.
[12] G. Beck et P. Havas, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 1084.

L'EFFET RAMAN DANS LES GAZ A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE. I

Par J. CABANNES,
Faculté des Sciences de Paris
et A. ROUSSET,
Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Une théorie élémentaire permet de calculer la dépolarisation des bandes Raman produites par les vibrations symétriques des molécules. Pour contrôler cette théorie, que semblaient justifier les résultats obtenus dans l'étude de la diffusion de la lumière sans changement de longueur d'onde, nous avons mesuré la dépolarisation des bandes Raman d'un certain nombre de gaz usuels. Les valeurs mesurées sont toujours très inférieures aux valeurs prévues.

On trouvera dans cet article une étude expérimentale du spectre Raman des gaz N_2, O_2, CO, NO, CO_2, N_2O, NH_3, H_2 pris sous la pression atmosphérique et un essai d'interprétation des principaux résultats d'après la structure électronique des molécules étudiées.

1. Introduction théorique. — Une explication très simple de l'anisotropie optique des molécules avait été trouvée par Silberstein en 1917. On considère la molécule comme un ensemble d'atomes isotropes polarisables par un champ électrique extérieur. On admet, en outre, que la polarisation induite dans chaque atome équivaut à un doublet situé au centre de l'atome. Supposons cette molécule dans le champ électrique $\vec{E}$ d'une onde lumineuse. Si les atomes étaient assez éloignés les uns des autres pour être soumis seulement au champ imposé $\vec{E}$, la polarisation de chacun d'eux ne dépendrait évidemment pas de la position des atomes voisins, c'est-à-dire de l'orientation de la molécule par rapport au vecteur $\vec{E}$; la molécule serait isotrope. Mais, en réalité, les atomes d'une même molécule réagissent les uns sur les autres : la polarisation de chaque atome résulte non seulement du champ $\vec{E}$, mais aussi des champs produits par tous les doublets voisins; elle dépend donc de l'orientation de la molécule par rapport au vecteur $\vec{E}$. On voit comment la polarisation de la molécule, qui est la somme géométrique des polarisations de tous ses atomes, dépend de la direction du vecteur lumineux. L'anisotropie de la molécule provient de l'action, sur chaque atome, des doublets induits dans tous les autres. L'un de nous a montré qu'une telle molécule a trois réfractivités principales; si la molécule n'est pas trop compliquée, on peut aisément les calculer en fonction des réfractivités des atomes pris isolément et des distances interatomiques dans la molécule.

Cette hypothèse, reprise par Ramanathan et par Havelock, a été longuement développée par l'un de nous. Elle est évidemment beaucoup trop simpliste et Placzek a insisté sur la nécessité de trouver mieux. Nous rappellerons seulement ses plus beaux succès.

1° La mesure de l'indice de réfraction et du facteur de dépolarisation des molécules à deux atomes identiques N_2 et O_2 permet de calculer la réfractivité et le rayon des atomes N et O. Avec les valeurs ainsi obtenues, nous pouvons calculer l'anisotropie de la molécule N_2O et en tirer une valeur du facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par l'oxyde azoteux. Nous arrivons ainsi à la valeur théorique $\rho = 0{,}133$ très voisine de la valeur mesurée directement $\rho = 0{,}125$. Ramanathan a retrouvé de même, par le calcul, la dépolarisation de la lumière diffusée par le gaz carbonique et par la vapeur de sulfure de carbone (0,09 et 0,12). Enfin, l'un de nous a calculé la dépolarisation de la lumière diffusée par les molécules CH_3Cl et $CH\,Cl_3$ et trouvé sensiblement la même valeur dans les deux cas ($\rho = 0{,}015$), d'accord en cela avec l'expérience.

2° En première approximation, lorsque varient les distances interatomiques, la réfractivité moyenne $1/3\,(A + B + C)$ reste constante, tandis que chacune des réfractivités principales A, B, C peut changer dans de larges limites. Cette conséquence de l'hypothèse de Silberstein explique la loi empirique d'additivité d'après laquelle on obtient la réfractivité moléculaire comme une somme de réfractivités caractéristiques des atomes qui constituent la molécule.

En réalité, ces succès impressionnants n'ont pas la portée qu'on serait tenté de leur attribuer. A partir des constantes optiques de l'azote et de l'oxygène, nous avons sans doute obtenu une excellente valeur de la dépolarisation de la lumière par l'oxyde azoteux; mais, avec l'oxyde azotique,

nous aboutissons à un échec. La dépolarisation mesurée dans le cas de la molécule NO (0,026) est inférieure à celle de O_2 (0,064) et à celle de N_2 (0,036), alors que le calcul donne la valeur 0,050 comprise évidemment entre les deux précédentes. D'autre part, dans le cas de CO_2 et de CS_2, Havelock retrouve la dépolarisation mesurée en adoptant pour la réfractivité et pour le rayon de l'atome de carbone des valeurs très différentes de celles d'où était parti Ramanathan, et tout aussi plausibles.

Ces réflexions nous ont amenés à chercher ailleurs un contrôle plus rigoureux de l'hypothèse de Silberstein. Nous l'avons trouvé dans le calcul *a priori* de la dépolarisation des bandes Raman. Cette épreuve n'a pas été favorable à l'hypothèse.

Soient A, B, C les réfractivités principales de la molécule; posons

$$\delta_0^2 = \frac{(B-C)^2 + (C-A)^2 + (A-B)^2}{2(A+B+C)^2}.$$

Le facteur de dépolarisation de l'ensemble des radiations diffusées par un gaz sous le nom de bande Rayleigh a pour expression

$$\rho_0 = \frac{6\delta_0^2}{5 + 7\delta_0^2}.$$

Si les noyaux atomiques oscillent dans la molécule, considérons une des oscillations fondamentales, définie par la coordonnée normale $q = Q \sin 2\pi\nu t$. Supposons que l'oscillation conserve les éléments de symétrie de la molécule au repos. Les réfractivités principales prennent à chaque instant les valeurs

$$A + q\left(\frac{\partial A}{\partial q}\right)_{q=0} = A + qA',$$

$$B + q\left(\frac{\partial B}{\partial q}\right)_{q=0} = B + qB',$$

$$C + q\left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_{q=0} = C + qC',$$

et l'on sait que la dépolarisation de la bande Raman relative à l'oscillation fondamentale envisagée s'exprime en fonction des réfractivités dérivées A', B', C' comme la dépolarisation de la bande Rayleigh en fonction des réfractivités primitives A, B, C. Le calcul de la dépolarisation d'une bande Raman revient donc à exprimer les réfractivités A, B, C en fonction de la coordonnée normale q et à prendre les dérivées. Le calcul est très simple dans le cas des molécules diatomiques; il est assez facile dans le cas des oscillations symétriques des molécules XY^2 et XY^3.

Les premiers calculs, relatifs aux molécules formées de deux atomes identiques, ont été effectuées par l'un de nous, en collaboration avec Y. Rocard, dès 1929. Ils donnent la dépolarisation de la branche Q de la bande Raman

$$\rho = \frac{6}{7 + 320\delta_0^2} = \frac{6 - 7\rho_0}{7 + 258{,}5\rho_0},$$

et la dépolarisation de l'ensemble des branches P, Q, R

$$\rho = \frac{6}{7 + 128\delta_0^2} = \frac{6 - 7\rho_0}{7 + 98{,}5\rho_0}.$$

Dans ces premiers calculs, on avait supposé infiniment petit le rapport $x = a/r^3$ entre la réfractivité des atomes et le cube de la distance de leurs centres. Mais cette restriction n'est pas nécessaire. Soient A et $B = C$ les réfractivités principales d'une molécule diatomique formée de deux atomes identiques : A et B sont respectivement proportionnels à $1/(1 - 2x)$ et à $1/(1 + x)$; il en résulte que A' et B' sont respectivement proportionnels à $2A^2$ et à $-B^2$. D'où les expressions

$$\delta_0 = \frac{A - B}{A + 2B} \qquad \text{et} \qquad \delta = \frac{2A^2 + B^2}{2(A^2 - B^2)},$$

la première, relative à la bande Rayleigh; la seconde, à la bande Raman. En éliminant B/A entre ces expressions, on aboutit à la relation invariante, valable pour toutes les molécules X^2,

$$\delta = \frac{1 + 2\delta_0 + 3\delta_0^2}{2\delta_0(2 + \delta_0)}.$$

On a donc, entre la dépolarisation ρ_0 de la bande Rayleigh et la dépolarisation ρ de la bande Raman des molécules formées de deux atomes identiques, une relation invariante, d'où l'on tire les valeurs numériques contenues dans le tableau suivant :

	H_2.	N_2.	O_2.
ρ_0	0,027	0,036	0,064
ρ	0,74	0,73	0,66

Le résultat essentiel de cette étude est le suivant : lorsque la dépolarisation de la bande Rayleigh croît de 0 à 1/2, la dépolarisation de la bande Raman décroît de 6/7 à 1/2. Dans l'hypothèse de Silberstein, le facteur de dépolarisation ρ d'une molécule formée de deux atomes identiques doit donc rester supérieur à 0,5. Pratiquement, ρ_0 a toujours été trouvé inférieur à 0,1 et il faut s'attendre à trouver des valeurs de ρ supérieures à 0,6.

Dans le cas, un peu plus compliqué, des molécules triatomiques linéaires Y-X-Y, les expressions de A et de B dépendent des réfractivités a_1, a_2 des atomes X et Y et de la distance $XY = r$.

Posons $a_1 + 2a_2 = 3a$ et $1/r^3 = x$. Nous avons

$$A = \frac{3a + \frac{31}{4}a_1 a_2 x}{1 - \frac{1}{4}a_2 x - 8a_1 a_2 x^2}$$

et

$$B = C = \frac{3a - \frac{31}{2}a_1 a_2 x}{1 + \frac{1}{8}a_2 x - 4a_1 a_2 x^2}.$$

Ces expressions ont la forme

$$A = \frac{M + 2Nx}{D}, \quad \text{et} \quad B = C = \frac{M - Nx}{D'}.$$

La coordonnée normale dont la variation donne l'oscillation symétrique de la molécule linéaire Y-X-Y est r-r_0, la distance r_0 correspondant à l'état d'équilibre des trois noyaux atomiques dans la molécule.

En dérivant les expressions de A et de B par rapport à r-r_0, ou plus simplement par rapport à x, nous obtenons pour A' et B' des valeurs respectivement proportionnelles à

$$\frac{2P + 2Qx + 4Rx^2}{D^2} \quad \text{et} \quad \frac{-P + Qx - Rx^2}{D'^2}.$$

Les calculs numériques exigent la connaissance de a_1, a_2 et r. A partir des données adoptées par l'un de nous, on obtient :

pour CO_2

$a_1 = 0,84$ Å^3, $a_2 = 0,73$ Å^3, $r = 1,31$ Å;
$A' = +29,58$, $B' = -0,16$, $\rho = 0,51$;

pour CS_2

$a_1 = 0,84$ Å^3, $a_2 = 3,04$ Å^3, $r = 2,02$ Å;
$A' = +168,90$, $B' = +4,77$, $\rho = 0,46$.

Les valeurs précédentes de a_1, a_2 et r ne sont pas unanimement admises; pour la molécule CS_2, Havelock posait $a_1 = 0,018$; $a_2 = 3,26$; $r = 1,23$. Mais les nouvelles données, très différentes des nôtres, conduisent encore à un résultat voisin, $\rho = 0,52$.

Dans tous les cas, la valeur de B' est faible vis-à-vis de celle de A'. Admettons qu'on puisse poser $B' = 0$; il en résulterait $\delta = 1$ et $\rho = 0,5$. Dans l'hypothèse de Silberstein, la dépolarisation de la bande Raman des molécules triatomiques linéaires Y-X-Y doit être voisine de 0,5.

Les deux cas particuliers que nous venons d'envisager (molécules diatomiques et molécules triatomiques linéaires Y-X-Y) rentrent dans le cas plus général des molécules qui restent homothétiques à elles-mêmes au cours d'une des oscillations fondamentales. Les oscillations totalement symétriques de l'ion CO_3 ($\Delta\nu = 1\,065$ cm^{-1}), de la molécule de benzène (992 cm^{-1}) et du tétraèdre régulier CCl_4 (459 cm^{-1}) sont du même type que l'oscillation d'une molécule diatomique et l'oscillation symétrique d'une molécule triatomique linéaire Y-X-Y. La longueur r qui définit à chaque instant la phase de l'oscillation et les propriétés optiques de la molécule sera, par exemple, le côté du triangle équilatéral formé par les noyaux O de l'ion CO_3.

Soit donc A la somme des réfractivités des atomes supposés infiniment éloignés les uns des autres; lorsqu'ils viennent se grouper pour former la molécule, la réfractivité moléculaire varie par action mutuelle des atomes voisins et l'on peut la considérer comme une fonction du nombre variable $\varepsilon = \frac{A}{r^3}$ qui est généralement assez petit (par exemple voisin de 0,1). En même temps apparaît l'anisotropie de la molécule. S'il y a un axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, les réfractivités principales, g (suivant l'axe) et g' (dans le plan équatorial), peuvent être développées suivant les puissances croissantes de ε, et l'on arrive à des expressions

$$g = A + 2B\varepsilon + C\varepsilon^2 + D\varepsilon^3; \qquad \frac{dg}{d\varepsilon} = 2B + 2C\varepsilon + 3D\varepsilon^2;$$

$$g' = A - B\varepsilon + C'\varepsilon^2 + D'\varepsilon^3; \qquad \frac{dg'}{d\varepsilon} = -B + 2C'\varepsilon + 3D'\varepsilon^2,$$

en admettant que $g + 2g' = 3A$, aux termes du second ordre près. C'est la loi d'additivité des réfractivités atomiques qu'on peut considérer, soit comme une loi expérimentale, soit comme une conséquence de notre hypothèse sur l'origine de l'anisotropie moléculaire.

On tire de là

$$\delta_0 = \frac{g - g'}{g + 2g'} = \frac{3B\varepsilon + (C - C')\varepsilon^2}{3A + (C + 2C')\varepsilon^2} \simeq \frac{B}{A}\varepsilon$$

et

$$\delta = \frac{dg - dg'}{dg + 2dg'}$$
$$= \frac{3B + 2(C - C')\varepsilon + 3(D - D')\varepsilon^2}{2(C + 2C')\varepsilon + 3(D + 2D')\varepsilon^2} \simeq \frac{3B}{2(C + 2C')}\cdot\frac{1}{\varepsilon}.$$

On remarquera que, dans ces expressions, les lettres A, B, C ne représentent plus les réfractivités principales de la molécule, comme dans les pages précédentes; ce sont des coefficients du développement en série des réfractivités principales g et g'. Lorsque ε est assez petit, δ_0 est sensiblement proportionnel à ε, donc petit; δ est sensiblement proportionnel à $\frac{1}{\varepsilon}$, donc grand, et

$$\delta\delta_0 = \frac{3B^2}{2A(C + 2C')}.$$

Si ε est voisin de 0,1, l'ordre de grandeur du facteur de dépolarisation est 0,01 pour la raie Rayleigh et 0,85 pour la raie Raman symétrique. Mais rien n'empêche de faire un calcul rigoureux.

Soit, par exemple, l'ion CO_3 à symétrie ternaire. Supposons négligeable, suivant Bragg, la réfractivité de l'atome de carbone. Soit $a = 1,3$ la réfractivité en angströms-cubes de chaque atome d'oxygène et $r = 2,25$ le côté du triangle équilatéral évalué en angströms. Les puissances croissantes de $\varepsilon = \frac{a}{r^3}$ sont

$$\varepsilon = 0,114, \qquad \varepsilon^2 = 1,3.10^{-2},$$
$$\varepsilon^3 = 1,5.10^{-3}, \qquad \varepsilon^4 = 1.7.10^{-4}.$$

Les valeurs de g et de g' se calculent facilement. Des exemples de calculs analogues ont été donnés

par l'un de nous, il y a plusieurs années. On trouve

$$g = \frac{3a}{1+2\varepsilon}, \qquad g' = \frac{3a\left(1-\varepsilon+\frac{3}{4}\varepsilon^2\right)}{1-2\varepsilon+\frac{13}{4}\varepsilon^2-\frac{27}{4}\varepsilon^3}.$$

D'où

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d(g-g')}{d\varepsilon} &= \frac{9a}{D^2}\left(-1+2\varepsilon-11\varepsilon^2-\frac{1}{2}\varepsilon^3-\frac{659}{16}\varepsilon^4+\frac{33}{4}\varepsilon^5-\frac{405}{8}\varepsilon^6\right) \\ \frac{d(g+2g')}{d\varepsilon} &= \frac{9a}{D^2}\left(2\varepsilon+3\varepsilon^2+54\varepsilon^3+\frac{1}{2}\varepsilon^4+\frac{135}{4}\varepsilon^5+\frac{81}{8}\varepsilon^6\right) \end{aligned}\right.$$

et

$$\left\{\begin{aligned} \delta &= 2{,}052, \\ \rho &= 0{,}78. \end{aligned}\right.$$

Le facteur de dépolarisation de la raie Raman totalement symétrique $\Delta\nu = 992\ \text{cm}^{-1}$ de la molécule de benzène se calcule de la même manière. Les groupements CH sont aux sommets d'un hexagone régulier plan de côté r. Soit a leur réfractivité. Supposons la vibration lumineuse excitatrice Z perpendiculaire au plan des noyaux; soit ζ_1 le moment électrique induit dans chaque atome

$$gZ = 6\zeta_1$$

avec

$$\zeta_1 = a\left[Z-\zeta_1\left(\frac{2}{r^3}+\frac{2}{(r\sqrt{3})^3}+\frac{1}{(2r)^3}\right)\right].$$

D'où

$$g = \frac{6a}{1+\left(\frac{17}{8}+\frac{2}{3\sqrt{3}}\right)^2}. \tag{1}$$

Supposons la vibration lumineuse X dans le plan des noyaux; par exemple, parallèle à la ligne C_1C_4 joignant deux sommets opposés de l'hexagone (*fig.* 1). Soit (ξ_i, η_i) les composantes du moment induit dans l'atome C_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), parallèlement et perpendiculairement à X

Fig. 1.

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= a\Big[X-\frac{1}{4r^3}(\xi_2+\xi_6)+\frac{5}{12r^3\sqrt{3}}(\xi_3+\xi_5) \\ &\qquad +\frac{1}{4r^3}\xi_4-\frac{3\sqrt{3}}{4r^3}(\eta_2-\eta_6)-\frac{1}{4r^3}(\eta_3-\eta_5)\Big], \\
\xi_4 &= a\Big[X+\frac{5}{12r^3\sqrt{3}}(\xi_2+\xi_6)-\frac{1}{4r^3}(\xi_3+\xi_5) \\ &\qquad +\frac{1}{4r^3}\xi_1+\frac{1}{4r^3}(\eta_2-\eta_6)+\frac{3\sqrt{3}}{4r^3}(\eta_3-\eta_5)\Big], \\
\xi_2+\xi_6 &= a\Big[2X-\frac{1}{3r^3\sqrt{3}}(\xi_2+\xi_6)+\frac{63}{32r^3}(\xi_3+\xi_5) \\ &\qquad -\frac{1}{2r^3}\xi_1+\frac{5}{6r^3\sqrt{3}}\xi_4-\frac{3\sqrt{3}}{32r^3}(\eta_3-\eta_5)\Big], \\
\xi_3+\xi_5 &= a\Big[2X+\frac{63}{32r^3}(\xi_2+\xi_6)-\frac{1}{3r^3\sqrt{3}}(\xi_3+\xi_5) \\ &\qquad +\frac{5}{6r^3\sqrt{3}}\xi_1-\frac{1}{2r^3}\xi_4+\frac{3\sqrt{3}}{32r^3}(\eta_3-\eta_5)\Big].
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

En posant

$$\left.\begin{aligned} \xi_2+\xi_3+\xi_5+\xi_6 &= x \\ \xi_1+\xi_4 &= y \\ (\eta_2-\eta_6)+(\eta_3-\eta_5) &= z \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

on transforme le système (2) en un système de trois équations à trois inconnues, d'où l'on tire x et y. Or

$$g'X = x+y.$$

On trouve ainsi

$$g' = 2a\,\frac{-3+9{,}289\,\varepsilon-4{,}333\,\varepsilon^2-2{,}800\,\varepsilon^3}{-1+4{,}352\,\varepsilon-4{,}253\,\varepsilon^2-2{,}725\,\varepsilon^3+3{,}942\,\varepsilon^4}. \tag{4}$$

L'indice de réfraction de la vapeur de benzène ($\rho = 1{,}0017$) et le facteur de dépolarisation de la raie Rayleigh dans la vapeur ($\rho = 0{,}0445$) nous donnent la réfractivité moléculaire et l'anisotropie, c'est-à-dire aussi g et g'. On tire ensuite les valeurs de ε et de a des expressions (1) et (4) de g et g'. Nous obtenons ainsi

$$\varepsilon = 0{,}22, \qquad a = 1{,}64.10^{-24}\ \text{cm}^3;$$

d'où

$$r = 1{,}95.10^{-8}\ \text{cm}.$$

Lorsque la molécule oscille de telle manière que l'hexagone plan du noyau benzénique conserve la symétrie sénaire, il y a émission de la forte bande Raman $\Delta\nu = 992\ \text{cm}^{-1}$. A chaque instant, pendant l'oscillation, l'état de la molécule est défini par la valeur actuelle de r ou de ε. Le calcul des dérivées $\frac{\partial g}{\partial\varepsilon}$ et $\frac{\partial g'}{\partial\varepsilon}$ conduit pour cette bande Raman aux valeurs $\delta = -0{,}735$ et $\rho = 0{,}37$.

En regard des facteurs de dépolarisation ainsi calculés, il suffit d'inscrire les valeurs déjà mesurées dans les spectres Raman avant 1936 (Tableau I) pour apercevoir l'insuffisance de l'hypothèse qui est à la base de nos calculs.

Tableau I.

Molécule.	$\Delta\nu$.	ρ calc.	ρ mes.	Auteur de la mesure.
O_2 gazeux	1556	0,66	0,3	Bhagavantam.
CO_2 gazeux	1286 1389	0,51	0,18 0,14	Langseth.
CS_2 liquide..........	654 799	0,46	0,25 0,25	Cabannes et Rousset.
CO_3 (solution CO_3K_2).	1067	0,78	0,2	»
C_2H_6 liquide	992	0,37	0,07	»

Les valeurs mesurées sont toujours très inférieures aux valeurs calculées, mais le contrôle ne porte que sur 5 molécules. Nous avons pensé qu'il était utile de l'étendre à un nombre plus grand de molécules

simples, avec l'espoir de trouver dans les données expérimentales de quoi édifier une théorie plus satisfaisante.

Comme les substances formées des molécules les plus simples, diatomiques et triatomiques, sont généralement à l'état gazeux dans les conditions ordinaires, nous avons été amenés à réaliser un montage pour la mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman dans les gaz sous la pression atmosphérique. Une rapide description du montage et les premiers résultats ont été communiqués à l'Académie des Sciences le 25 mai 1936 (*C. R.*, 1936, 202, 1835). Les résultats définitifs ont été publiés le 10 janvier 1938 (*C. R.*, 1938, 206, 85).

2. **Liste bibliographique des travaux antérieurs.** — Lorsque nous avons entrepris ce travail, de nombreuses recherches sur l'effet Raman dans les gaz et vapeurs avaient déjà donné d'importants résultats; mais un très petit nombre d'auteurs s'était intéressé à la mesure du facteur de dépolarisation et les résultats obtenus jusque-là dans ce domaine se réduisent à peu de chose. Nous pensons cependant être utiles à nos lecteurs en donnant ici la liste bibliographique des Mémoires, relatifs à l'effet Raman dans les gaz, publiés de 1928 à 1935. On en trouve une cinquantaine.

1928.

1. Ramdas, L'effet Raman dans les gaz et les vapeurs, *Proc. Ind. Assoc.*, **3**, 131.

1929.

2. Ghosh et Mahanti, L'effet Raman dans le gaz carbonique, *Nature*, **124**, 92.
3. Ghosh et Mahanti, L'effet Raman dans les gaz et les liquides, *Nature*, **124**, 230.
4. Wood, L'effet Raman dans les gaz, *Phil. Mag.*, **7**, 744.
5. Rasetti, L'effet Raman dans les gaz diatomiques, *Proc. Nat. Acad.*, **15**, 234; *Phys. Rev.*, **34**, 367 et 548; *Nuovo Cimento*, **6**, 356.
6. Rasetti, Intensités alternées dans le spectre de l'azote, *Nature*, **124**, 792.
7. Dickinson, Dillon et Rasetti, Spectres Raman des gaz polyatomiques, *Phys. Rev.*, **34**, 582.

1930.

8. Dickinson, Stewart et Went, Le spectre Raman du gaz sulfureux, *Phys. Rev.*, **35**, 1126.
9. Wood et Dieke, L'effet Raman dans le gaz chlorhydrique, *Phys. Rev.*, **35**, 1355.
10. Salant et Sandow, L'effet Raman dans l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, *Phys. Rev.*, **36**, 1591.
11. Segré, Intensité des raies de rotation dans le spectre Raman des molécules diatomiques, *Nuovo Cimento*, **7**, 380.
12. Segré, Spectre Raman de l'éthylène, *Rendiconti dei Lincei*, **12**, 226.
13. Bhagavantam, L'effet Raman dans l'hydrogène sulfuré, *Nature*, **126**, 502.
14. Bhagavantam, Spectre Raman de quelques molécules triatomiques, *Nature*, **126**, 995.
15. Rasetti, Les spectres Raman de rotation de l'azote et de l'oxygène, *Z. f. Phys.*, **61**, 598.
16. Mc Lennan, Smith et Wilhelm, Effet Raman avec l'oxyde nitreux, *Trans. Roy. Soc. Canada*, **24**, 197.
17. Rasetti, L'effet Raman dans l'oxyde azotique, *Z. f. Phys.*, **66**, 646; *Nuovo Cimento*, **7**, 261.

1931.

18. Houston et Lewis, L'effet Raman de rotation dans le gaz carbonique, *Phys. Rev.*, **37**, 227.
19. Barker, Structure fine de rotation dans les spectres Raman, *Phys. Rev.*, **37**, 330.
20. Salant et Sandow, Diffusion avec changement de longueur d'onde dans les hydracides, *Phys. Rev.*, **37**, 373.
21. Daure et Kastler, L'effet Raman dans quelques gaz, *C. R. Acad. Sc.*, **192**, 1721.
22. Bhagavantam, L'effet Raman dans les gaz, *Ind. Journal*, **6**, 319, 331, 557.
23. Bhagavantam, Spectres Raman des gaz, *Nature*, **127**, 817.
24. Bhagavantam, Polarisation des raies Raman de l'hydrogène gazeux, *Nature*, **128**, p. 70.
25. Bhagavantam, L'intensité de la diffusion Raman dans les gaz, *Nature*, **128**, 272.

1932.

26. Johnston et Walker, L'effet Raman dans la vapeur d'eau, *Phys. Rev.*, **39**, 535.
27. Lewis, L'effet Raman de rotation dans les gaz, *Phys. Rev.*, **41**, 389.
28. Barker, Raies Raman et bandes infrarouges de l'oxyde azoteux, *Nature*, **129**, 132.
29. Bhagavantam, L'effet Raman dans les gaz CO et NO, *Phys. Rev.*, **42**, 437.
30. Biswas, Spectres Raman du méthane liquide et gazeux, *Phil. Mag.*, **13**, 455.
31. Langseth et Nielsen, L'effet Raman dans l'oxyde azoteux, *Nature*, **130**, 92.
32. Amaldi et Placzek, L'effet Raman dans l'ammoniac gazeux, *Naturwiss.*, **20**, 521.
33. Bhagavantam, Intensité et dépolarisation des raies Raman de l'hydrogène, *Ind. Journal*, **7**, 107.
34. Bhagavantam, Comportement anormal du méthane dans l'effet Raman, *Nature*, **130**, 740.
35. Langseth et Nielsen, Sur le spectre Raman du gaz carbonique, *Z. f. phys. Chem.*, **19**, 427.
36. Braune et Engelbrecht, Sur le spectre Raman de quelques halogénures inorganiques à l'état liquide et à l'état gazeux, *Z. f. phys. Chem.*, **19**, 303.

1933.

37. Lewis et Houston, L'effet Raman dans l'ammoniac et quelques autres gaz, *Phys. Rev.*, **44**, 903.
38. Amaldi et Placzeck, L'effet Raman dans l'ammoniac gazeux, *Z. f. Phys.*, **81**, 259.

39. BHAGAVANTAM, Relations d'intensité dans le spectre Raman de l'hydrogène, *Ind. Journal*, **7**, 549.
40. TRUMPY, Le spectre de rotation de l'oxygène aux pressions élevées, *Z. f. Phys.*, **84**, 282.

1934.

41. LANGSETH et NIELSEN, Mesures de dépolarisation et d'intensité dans le spectre Raman du gaz carbonique, *Phys. Rev.*, **46**, 1057.
42. RANK, LARSEN et BORDNER, Spectre Raman de la vapeur d'eau lourde, *Journal Chem. Phys.*, **2**, 464.
43. WOOD, Spectre Raman de la vapeur d'eau lourde, *Phys. Rev.*, **45**, 731.
44. SIRKAR, Diffusion due à la rotation des molécules dans la vapeur de benzène, *Nature*, **134**, 850.
45. GLOOKLEE et DAVIS, La fréquence de la liaison acétylénique dans l'acétylène lourd C_2D_2, *Phys. Rev.*, **46**, 535.

1935.

46. BENDER, L'effet Raman dans la vapeur d'eau, *Phys. Rev.*, **47**, 252.
47. WEILER, La répartition des intensités dans la bande Rayleigh des gaz comprimés, *Ann. der Phys.*, **23**, 493.
48. BHAGAVANTAM et RAO, Effet Raman dans les gaz CO_2 et NO_2, *Nature*, **135**, 150.
49. BHAGAVANTAM et RAO, La répartition des intensités dans les spectres Raman, *Proc. Ind. Acad.*, **1**, 419.
50. BHAGAVANTAM, Spectre Raman du deutérium, *Proc. Ind. Acad.*, **2**, 303, 310 et 477.
51. SITT et YOST, Spectre Raman et vibrations fondamentales de SiH_4, *Journal Chem. Phys.*, **4**, 82.

On trouve déjà, dans ces Mémoires, quelques résultats relatifs au facteur de dépolarisation. Pour la raie 1557 de l'oxygène, Bhagavantam (22) donne $\rho < 0,3$; pour la raie 1974 de l'acétylène, $\rho < 0,2$. Dans un article plus récent (33), le même auteur étudie le spectre Raman de l'hydrogène (de 30 à 50 atm) et trouve, pour les raies de rotation 354 et 587, $\rho = 0,85 \pm 0,05$; pour la raie de vibration 4156, $\rho = 0,16 \pm 0,02$. Enfin, Langseth et Nielsen (41), observant le gaz carbonique à 25° et sous la pression de 20 atm, ont séparé les deux composantes du doublet 1286-1389 et donné la dépolarisation de chacune d'elles

$\Delta\nu$.	1286 cm^{-1}.	1389 cm^{-1}.
$I + i$	0,61	1,00
$\frac{i}{I}$	0,18	0,14

(A suivre.)